B. WESTERMANN & Co.
NEW-YORK
838 BROADWAY.

THE UNIVERSITY
OF ILLINOIS
LIBRARY

505
MON
v.18

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

TROISIÈME SÉRIE — TOME VI

DIX-HUITIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

PARIS. — TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE DE Ve RENOU, MAULDE, ET COCK
144, RUE DE RIVOLI, 144

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Compte-rendu des Académies et Sociétés savantes
et Revue des progrès accomplis dans les Sciences mathématiques, physiques et naturelles

---

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

REVUE DES INVENTIONS NOUVELLES ET INDUSTRIE MANUFACTURIÈRE

DES ARTS CHIMIQUES

JOURNAL FONDÉ ET DIRIGÉ

Par le Dr QUESNEVILLE

TOME DIX-HUITIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1876

TROISIÈME SÉRIE — TOME VI

PARIS

CHEZ M. QUESNEVILLE, RÉDACTEUR-PROPRIÉTAIRE

12, RUE DE BUCI, 12

UNIVERSITY OF ILLINOIS
LIBRARY

505
MON
v.18

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

CONTENUES DANS LE TOME XVIII DU MONITEUR SCIENTIFIQUE

FORMANT L'ANNÉE 1876

A

Académie des sciences. Voir le détail de chaque séance en tête du sommaire de chaque numéro. Pour éviter des longueurs sans aucune utilité pour les lecteurs, on n'a mentionné que les mémoires qui ont été analysés. Il en est de même pour les noms des auteurs.

Pages.

Séance du 15 novembre 1875, n° de janvier 1876. 75
— 22 novembre — janvier..... 77
— 29 novembre — janvier..... 81
— 6 décembre — janvier..... 85
— 13 décembre — janvier..... 89
— 20 décembre — février..... 171
— 27 décembre — février..... 174
— 3 janvier.. 1876, n° de février 183
— 10 janvier.. — février..... 188
— 17 janvier.. — février..... 190
— 24 janvier.. — mars..... 276
— 31 janvier.. — mars..... 282
— 7 février.. — mars..... 284
— 14 février.. — avril..... 417
— 21 février.. — avril..... 418
— 28 février.. — avril..... 419
— 6 mars.... — avril..... 423
— 13 mars.... — avril..... 425
— 20 mars.... — mai..... 514
— 27 mars.... — mai..... 517
— 3 avril.... — mai..... 520
— 10 avril.... — mai..... 521
— 17 avril.... — juin..... 625
— 24 avril.... — juin..... 627
— 1er mai..... — juin..... 631
— 8 mai..... — juin..... 635
— 15 mai..... — juillet..... 726
— 22 mai..... — juillet..... 729
— 29 mai..... — juillet..... 734
— 5 juin..... — juillet..... 736
— 12 juin..... — août..... 847
— 19 juin..... — août..... 850
— 26 juin..... — août..... 853
— 3 juillet... — août..... 856
— 10 juillet.. — août..... 861
— 17 juillet.. — septembre... 952
— 24 juillet... — septembre... 957
— 31 juillet... — septembre... 960
— 7 août..... — septembre... 964
— 14 août.... — octobre..... 1075
— 21 août.... — octobre..... 1079
— 28 août .... — octobre..... 1080
— 4 septembre — octobre..... 1081
— 11 septembre — octobre..... 1082
— 18 septembre — novembre.... 1152
— 25 septembre — novembre ... 1155
— 2 octobre.. — novembre ... 1156
— 9 octobre — novembre... 1156
— 16 octobre.. — novembre ... 1160
— 23 octobre.. — décembre.... 1262
— 30 octobre.. — décembre.... 1265
— 6 novembre — décembre... 1267
— 13 novembre — décembre.... 1269

Acétanilide. — Action de l'acide nitreux, par Otto Fischer, livr. 417, septembre, p. 944.

Acide angélique. — M. Demarçay réclame contre les assertions de M. Fittig sur l'exactitude de ses recherches, livr. 420, décembre, p. 1270.

Acide borique. — Sa fabrication en Toscane, par le docteur Kurtz, livr. 420, décembre, p. 1222.

Acide glycéro-phosphorique et ses sels préparés au moyen des corps phosphorés du cerveau, par MM. Tredicum et Kingzett, livr. 420, décembre, p. 1278.

Acide borique et borates. — Action que ces corps exercent sur les végétaux, livr. 419, novembre, p. 1158.

Acide bromhydrique gazeux. — Sa préparation, par A. Bertrand, livr. 410, février, p. 187.

Acide chlorhydrique. — Progrès accomplis. Sa préparation en fabrique, par le docteur Ernest Mylius, livr. 411, mars, p. 228. — *Idem* purifié, p. 230.

Acide cyanhydrique anhydre. — D'une cause de l'altération spontanée de cet acide et d'un cas nouveau de transformation totale, par J. Girard, livr. 417, septembre, p. 961.

Acide diméthyl-protocatéchique et acide vanillique. — Sur certains dérivés de ces acides, par F. Tiemann et Kaeta ou Kimori Matsmoto, livr. 418, octobre, p. 1069.

Acide équinique. — Acide préexistant dans le lait de jument, livr. 412, avril, p. 418.

Acide glycocholique. — Sa préparation rapide, par G. Hufner, livr. 413, mai, p. 528.

Acide isomère de l'alizarine, par E. Schune et H. Roemer, livr. 412, avril, p. 367.

Acide nitrique et nitrates. — Progrès accomplis, par le docteur Adolphe Geyger, livr. 414, juin, p. 554.

Acide phtalique. — Sa préparation, par L. Durand, livr. 415, juillet, p. 697.

Acide picrique. — Moyen de reconnaître sa présence dans la bière, par le docteur H. Brunner, livr. 410, février, p. 137.

Acide pyrotartrique normal, par Reboul, livr. 415, juillet, p. 727.

Acide rosolique. — Étude par MM. C. Graebe et Caro, livr. 419, novembre, p. 1081.

Acide salicylique. — Son emploi dans l'industrie de la laiterie, par les docteurs L. Manelli et G. Muso, livr. 416, août, p. 755.

Acide salicylique. — Son action antifermentescible sur les vins, troisième Mémoire, par M. Neubauer, livr. 417, septembre, p. 893.

Acide salicylique. — Indications chimiques relatives à ses applications, par H. Kolbe, livr. 417, septembre, p. 902.

Acide salicylique. — Son emploi contre la fermentation des sirops, par H. Lajoux, livr. 417, septembre, p. 909.

Acide salicylique. — Ses applications à la médecine, à l'industrie et à l'économie domestique, par le docteur F. von Heyden, livr. 418, octobre, p. 1041.

Acide sélénieux. — Action des hydracides, par A. Ditte, livr. 416, août, p. 860.

309891

Acide sulfobenzolique. — Action de l'acide sulfurique sur cet acide et sur la formation d'un nouvel acide bisulfobenzolique, par L. Barth et Senhofer, livr. 411, mars, p. 299.

Acide sulfurique. — Considérations pratiques sur sa fabrication industrielle, par A. Favre, livr. 411, mars, p. 296.

Acide sulfurique. — Progrès accomplis. Sa fabrication. Extrait du Rapport de M. R. Hasenclever, livr. 411, mars, p. 242.

Acide sulfurique. Procédé Faure et Kessler pour le concentrer. Rapport de M. Lamy, livr. 412, avril, p. 429.

Acide trichloroacétique. Nouveau mode de production, par A. Clermont, livr. 410, février, p. 174.

Acides anthraflaviques et isoanthraflaviques, par MM. Schunk et H. Roemer, livr. 417, septembre, p. 941.

Acides citrique et tartrique. — Méthodes d'analyses industrielles et commerciales des matières premières d'où l'on extrait ces acides et procédés d'extraction pour les obtenir, par M. Robert Warington, livr. 414, juin, p. 561.

Acides phosphoriques phénylés, par MM. O. Wallach et Th. Heymer, livr. 411, mars, p. 296.

Action du froid sur le lait et les produits qu'on en tire, par Eugène Tisserand, livr. 411, mars, p. 277.

Action réciproque de l'acide oxalique et des alcools monoatomiques, par MM. Cahours et E. Demarcay, livr. 419, novembre, p. 1159.

Aérophore du docteur Denayrouse, livr. 410, février, p. 176.

Affinité capillaire, par E. Chevreul, livr. 419, novembre, p. 1157.

Agents explosifs (les nouveaux). — Extrait d'une conférence de M. Alfred Nobel, livr. 411, mars, p. 248.

Agave. — Influence des feuilles et des rameaux floraux sur la nature et la quantité du sucre contenu dans la hampe, par M. Balland, livr. 420, décembre, p. 1270.

Amidon. — Action de l'extrait de malt, par O'Sullivan, livr. 420, décembre, p. 1203.

Aimantation. — Action de la chaleur, par M. L. Favé et observations de M. Daubré, livr. 411, mars, p. 279.

Aimants. — Nouvelles recherches sur le magnétisme intérieur, par MM. Treve et Durassier, livr. 410, février, p. 172.

Air atmosphérique. — Sur sa composition, par Piarron de Mondésir, livr. 413, mai, p. 525.

Albâtre calcaire du Mexique. — Analyse par A. Damour, livr. 414, juin, p. 636.

Alcaloïdes. — Leur solubilité à l'état cristallin, à l'état amorphe et à l'état naissant, leur détermination par l'emploi de dissolvants lavés à l'eau, par Albert B. Prescott, livr. 411, mars, p. 318.

Alcool coniférylique. — Produit de dédoublement qui se forme en même temps que le glucose, par la réaction de l'émulsine sur la coniférine et de la vanilline éthylée et méthylée, par F. Tiemann, livr. 409, janvier, p. 69.

Alcool vinique. — Sa recherche dans les mélanges et notamment en présence de l'esprit de bois, par MM. Alf. Riche et Ch. Bardy, livr. 419, novembre, p. 1172.

Alcools. — Action de l'acide sulfurique monohydraté, par Berthelot, livr. 411, mars, p. 276.

Alcoométrie. — Nouvelle méthode par distillation des spiritueux alcalinisés, par Maumené, livr. 416, août, p. 860.

Aldéhyde. — Action de la chaleur, par Berthelot, livr. 410, février, p. 208.

Aldéhyde. — Sur les produits d'addition, par Robert Schiff, livr. 417, septembre, p. 945.

Alliages d'aluminium. — Extrait du Rapport de M. R. Biedermann, liv.. 417, septembre, p. 909.

Alphatoluates. — Dérivés alphatoluiques, par MM. C. Colombo et P. Spica, livr. 409, janvier, p. 94.

Altération de l'urine. — Réponse de M. Pasteur à une communication du docteur Bastian, livr. 417, septembre, p. 953.

Alumine. — Propriétés et applications. Extrait du Rapport de Rud. Biedermann, livr. 417, septembre, p. 934.

Aluminium et ses composés, par Rud. Biedermann, livr. 416, août, p. 794 et livr. 417, septembre, p. 909.

Alun et ses composés aluminés. — Extrait du Rapport de Rud. Biedermann, livr. 417, septembre, p. 918.

Ambre. — Étude par Reboux, livr. 416, août, p. 848.

Ammoniaque et ses sels. — Progrès accomplis, par Seidel, livr. 412, avril, p. 398.

Ammoniaque. — Sur les échanges d'ammoniaque entre les eaux naturelles et l'atmosphère, par M. Schlæsing et observations de M. Boussingault, livr. 413, mai, p. 525 et livr. 414, juin, p. 637.

Ammoniaque et ammoniaques composées. — Leur action sur les chlorures phosphoplatineux et phosphoplatiniques, par Georges Quesneville, livr. 415, juillet, p. 659.

Ammoniaque. — Recherches sur sa disparition dans les eaux, par M. A. Houzeau, livr. 418, octobre, p. 1081.

Analyse chimique et examen pathologique de liquides et organes avant et après la mort, par A. Commaille, livr. 412, avril, p. 375.

Anguillule stercorale, par M. Bavory, livr. 419, novembre, p. 1159.

Analyse des fumées blanches d'un haut fourneau des environs de Longwy, par L. Grüner, livr. 412, avril, p. 424.

Aniline. — Son action sur la nitrobenzine, par MM. von Dechend et H. Wichelhaus, livr. 412, avril, p. 364.

Anthracène (huile d'). — Sa purification, par A. Macdonald Graham, livr. 413, mai, p. 528.

Aphasie ou perte de la parole. — Nouveau cas observé par M. Bouillaud, livr. 411, mars, p. 276.

Appareils à l'usage des laboratoires, avec planche, livr. 409, janvier, p. 44. — Sur une forme particulière de pissette, par G. Foord. — Pissette à jet continu, par le docteur O. Bach. — Flacon pour l'acide fluorhydrique, par G. Foord. — Nouvelle burette, par le docteur G. A. Kömz. — Modification du siphon pour les liquides vénéneux ou corrosifs, par A. Weinhold. — Nouveau densimètre, par Paquet. — Détermination du point de fusion, par J. Picard, de Bâle. — Nouveau chalumeau, par J. Rabs. — Manière de plier les filtres, par Stolba. — Tube pour mélange des liquides en l'absence de l'air, par le docteur R. Gscheidlen. — Sur un perfectionnement de bec à gaz de Bunsen, par H. Morton. — Soufflerie à eau, par le docteur Bach. — Nettoyage des vases de laboratoire.

Appareil électrique de la torpille, par M. Rouget, livr. 420, décembre, p. 1265.

Application de la théorie mécanique de la chaleur à l'étude des liquides volatils, par R. Pictet, livr. 411, mars, p. 277.

Application directe du sulfure de carbone dans le traitement des vignes phylloxérées, par M. Alliès, même méthode par M. Rohart, livr. 412, avril, p. 426. — *Idem*, par MM. Crolas et F. Jobart, p. 426.

Aréomètre thermique à indications concordantes pour l'essai des huiles commerciales, par A. Pinchon, livr. 417, septembre, p. 891.

Argent. — Dosage volumétrique, par J. Vollard, livr. 410, février, p. 130.

Argent d'affinage. — Présence du sélénium, par H. Debray, livr. 415, juillet, p. 727.

Aricine, par M. David Howard, livr. 409, janvier, p. 92.

Arsenic. — Sa recherche médico-légale, par Ch. Brame, livr. 414, juin, p. 630.

Association française pour l'avancement des sciences, livr. 417, septembre, p. 976.

Associé étranger. — Élection de M. Baër en remplacement de M. Wheatstone, livr. 414, juin, p. 629.

Asparagine. — Sa présence dans les amandes douces, conséquences théoriques, par M. Portès, livr. 420, décembre, p. 1270.

Azophénol, par C. Jaeger, livr. 412, avril, p. 374.

Azote atmosphérique. — Sa fixation dans les sols, par M. E. Truchot, livr. 409, janvier, p. 79. — Son dosage, par S. W. Johnson, livr. 410, février, p. 130.

Azote libre. — Son absorption par les matières organiques, par Berthelot, livr. 415, juillet, p. 738. — Son absorption par les principes immédiats des végétaux, sous l'influence de l'électricité atmosphérique, par le même, livr. 419, novembre, p. 1157.

Azote des substances organiques. — Son dosage dans divers cotons-poudres, par MM. Champion et Pellet, livr. 420, décembre, p. 1272.

B

Banquet offert à M. Chevreuil, livr. 420, décembre, p. 1294.

Baryum. — Sa préparation, par M. Serge Kern, livr. 413, mai, p. 527.

Baryum. — Progrès accomplis sur les préparations à base de baryum, par M. Rud. Biedermann, livr. 413, mai, p. 468.

Benzine. — Sur la constitution des dérivés de la benzine, par E. Noëlting, livr. 416, août, p. 801.

Betteraves. — Sur leur effeuillement et sur l'influence de cette opération pour la quantité de sucre qu'elles contiennent, par Cl. Bernard, livr. 409, janvier, p. 82.

Betteraves. — Sur le mécanisme de production du sucre dans les végétaux, par M. Duchartre, et discussion à ce sujet avec MM. Boussingault, Pasteur et Berthelot, livr. 409, janvier, p. 85.

Betteraves. — Sur les inconvénients de l'effeuillage, par M. Corënwinder, livr. 409, janvier, p. 86.

Betteraves. — Influence de l'effeuillage sur le poids et la richesse saccharine, par MM. Champion et Pellet, livr. 409, janvier, p. 92.

Betteraves. — Influence des divers éléments des engrais sur le développement de la betterave et sur sa richesse saccharine, par H. Joulie, livr. 411, mars, p. 281.

Betteraves. — Recherches sur la quantité de sucre, par MM. E. Fremy et Deherain, livr. 414, juin, p. 628.

Bicarbonates alcalins humides ou secs. — Leur décomposition sous l'influence de la chaleur, par Arm. Gautier, livr. 417, septembre, p. 958.

Bière. — Moyen de reconnaître si elle contient de l'acide picrique, par H. Brunner, livr. 410, février, p. 137.

Bière. — Quelques observations au sujet du dernier ouvrage de M. Pasteur sur la fermentation, par Ch. Blondeau, livr. 418, octobre, p. 993.

Biliverdine. — Sur quelques réactions de ce corps, par le docteur Thudicum, livr. 420, décembre, p. 1282.

Binitrosorésorcine, par Albert Fitz, livr. 409, janvier, p. 42.

Bismuth. — Sur de nouveaux sels et leur emploi à la recherche de la potasse, par A. Carnot, livr. 417, septembre, p. 961 et 964.

Bois pétrifié par du sous-carbonate de chaux et sur la pétrification, par E. Chevreul, livr. 409, janvier, p. 83.

Bolide observé à Saint-Germain, par E. Ferrières, livr. 418, octobre, p. 1079.

Borax. — Sur ses propriétés antiseptiques, par M. Schnetzler, livr. 412, avril, p. 422. — *Ibid.*, par M. Bedoin, livr. 415, juillet, p. 729.

Bore et ses composés. — Progrès accomplis, par le docteur Ferd. Tiemann, livr. 420, décembre, p. 1222.

Boussole circulaire Duchemin, livr. 411, mars, p. 279 et p. 284, livr. 419, novembre, p. 1150.

Brevets d'invention pris en 1875, ayant rapport aux arts chimiques, livr. 419, novembre, p. 1091.

Brésiléine. — Étude par Rud. Benedickt, livr. 420, décembre, p. 1248.

Brôme. — Progrès réalisés, par Ernst Mylius, livr. 410, p. 122.

Bronzes d'aluminium. Extrait du Rapport de M. Rud. Biedermann, livr. 417, septembre, p. 909.

Boussole à aimants circulaires, par M. E. Duchemin. — Nouveaux rapports, livr. 420, décembre, p. 1257 et 1265.

C

Café. — Étude et analyse, par A. Commaille, livr. 416, août, p. 779.

Calcium. — Progrès accomplis sur les composés à base de calcium, par Rud. Biedermann, livr. 413, mai, p. 477.

Calcium. — Sur de nouvelles raies du calcium, par M. Lockyer, livr. 413, mai, p. 515. — Remarques de M. Charles Sainte-Claire Deville, p. 517. — Observations de M. Le Coq de Boisbaudran, livr. 415, juillet, p. 735.

Calomel. — Dissociation de sa vapeur, par H. Debray, livr. 417, septembre, p. 961.

Caméléon. — Sur le mécanisme et les causes des changements de couleur qu'il possède, par Paul Bert, livr. 409, janvier, p. 78.

Carbone graphite. — Progrès accomplis, par le docteur Rud. Biedermann, livr. 418, octobre, p. 1025.

Carbone. — Recherches sur les composés du carbone pur dans les météorites, par J. Lawrence Smith, livr. 414, juin, p. 633.

Carbonates. — Analyse d'un mélange de mono et de bicarbonate, par A. Mebus, livr. 410, février, p. 131.

Carbures pyrogénés et composition du gaz de l'éclairage. — Nouvelles recherches par M. Berthelot, livr. 414, juin, p. 625.

Carmin d'indigo. — Sa fabrication, par Max Rœsler, livr. 412, avril, p. 394.

Cerveau. — Des différents produits qui ont été trouvés dans le cerveau, extrait du grand travail du docteur Thudicum, par T. Kingzett, livr. 417, septembre, p. 867.

Cerveau. — Action de l'alcool, par le docteur Ch. Kingzett, livr. 420, décembre, p. 1284.

Cerveau (le) et ses fonctions, par J. Luys. — Analyse critique de cet ouvrage, par H. Stupuy, livr. 419, novembre, p. 1174.

Chaires vacantes au Muséum. — Élections des professeurs Alph. Milne Edwards et Descloizeaux, livr. 412, avril, p. 419 et 425.

Chaleur solaire. — Expériences de M. Salicis et ouverture d'un paquet cacheté, livr. 414, juin, p. 632.

Chaleur solaire. — Sur l'application industrielle que l'on

peut en tirer. Perfectionnement de l'appareil de M. Mouchot, livr. 419, novembre, p. 1156.

Champ d'expériences de Vincennes, par Georges Ville, livr. 415, juillet, p. 752.

Champignon fausse oronge. — Action favorable de l'atropine contre son empoisonnement, par A. Alison, livr. 413, mai, p. 516.

Champignons. — Sur la nature des substances minérales qu'ils assimilent, par L. Cailletet, livr. 415, juillet, p. 733.

Charbon que l'on respire en poussière dans les mines. — Accidents qu'ils causent inévitablement à la longue, par le docteur Riembault, livr. 413, mai, p. 525.

Chimie du diabète miellé, par le docteur T. Kingzett, livr. 417, septembre, p. 880.

Chlore et ses combinaisons. — Progrès accomplis, par le docteur Ernst Mylius, livr. 411, mars, p. 228.

Chlore. — Ses réactions sous l'influence du charbon poreux, par M. Melsens, livr. 416, août, p. 863.

Chloruration de l'eau de la mer. — Mémoire de M. Bouquet de la Grye dans sa mission à l'île Campbell, livr. 410, février, p. 171.

Chlorure de chaux. — Considérations pratiques sur sa fabrication industrielle, par A. Favre, livr. 411, mars, p. 274.

Chlorure de calcium. — Son emploi dans l'arrosage des chaussées, promenades et jardins publics, par M. Houzeau, livr. 416, août, p. 855. — Même sujet et réclamation, par M. Cousté, livr. 417, septembre, p. 985.

Cinchonidine. — Sa formule, par L. Fleury, livr. 411, mars, p. 279.

Coëfficient de dilatation de l'air, par R. Radau, livr. 415, juillet, p. 654.

Cœur des crustacés. — La circulation n'est pas chez eux analogue à celle des vertébrés, par Dogiel, livr. 415, juillet, p. 728.

Coloration des vins par la fuchsine et autres matières colorantes dérivées de la houille. — Procédé d'analyse par M. Ch. Girard, livr. 420, décembre, p. 1274. — Analyse par Bouilhon pour la fuchsine, livr. 420, décembre, p. 1268.

Combinaisons aromatiques. — Recherches sur les produits de substitution nitrosés, par A. Baeyer, livr. 409, janvier, p. 37.

Comité international des poids et mesures. — Son président, le général Ibanès, assiste avec d'autres membres délégués à la séance de l'Académie du 8 mai. Son discours, livr. 414, juin, p. 635.

Composés explosifs. — Influence de l'amorce sur le coton-poudre comprimé, par MM. Champion et H. Pellet, livr. 410, février, p. 193.

Conductibilités électrique et calorifique, par M. Radau, livr. 415, juillet, p. 654.

Congélation du mercure par l'emploi du mélange de neige et d'acide chlorhydrique, par G. Witz, livr. 411, mars, p. 283.

Coniféryle. — Sur les combinaisons appartenant à la série du coniféryle et de la vanilline, par M. Ferd. Tiemann, livr. 418, octobre, p. 1059.

Connaissance des temps (la). — Notice bibliographique par R. Radau, livr. 409, janvier, p. 60.

Conservation de certaines eaux minérales par l'acide carbonique, par E. Duchemin, livr. 419, novembre, p. 1155.

Constante (la) de l'aberration, par R. Radau, livr. 409, janvier, p. 52.

Constitution des dérivés de la benzine, par M. Noëtting, livr. 416, août, p. 801.

Cristallisation du sucre. — Rectification des anciennes tables de Dutrône sur les points d'ébullition des solutions de sucre, par G. Flourens, livr. 416, août, p. 863.

Crue de la Seine de février-mars 1876, par Belgrand, livr. 412, avril, p. 425 et livr. 413, mai, p. 515.

Crue de la Seine. — Dosage des nitrates et de l'ammoniaque dans l'eau de la Seine pendant la crue maximum du 17-18 mars, par M. Boussingault, livr. 413, mai, p. 514.

Crue de la Seine et moyens de préserver Paris des débordements du fleuve, par M. Belgrand, livr. 414, juin, p. 637.

D

Daubréite. — Espèce minérale nouvelle. Son analyse, par Domeyko, livr. 414, juin, p. 627.

Dextrine maltose (sucre de malt). — Sa préparation et son usage dans la brasserie, par W.-G. Valentin. Observations de M. O'Sullivan, livr. 420, décembre, p. 1203.

Décortication des ceps de vignes pour la destruction des œufs d'hiver du Phylloxera, par M. Sabaté, livr. 418, octobre, p. 1076.

Diabète miellé. — Considérations au point de vue chimique, par le docteur T. Kingzett, livr. 417, septembre, p. 880.

Diarrhée de Cochinchine. — Sa cause probable et son traitement, par le docteur Normand, livr. 417, septembre, p. 960.

Dibenzamide. — Étude par MM. L. Barth et C. Senhofer, livr. 420, décembre, p. 1250.

Dosage de l'azote, par S. W. Johnson, livr. 410, février, p. 130.

Dosage volumétrique de l'argent, par J. Volhard, *idem*, p. 132.

Dosage de l'acide carbonique dans les mélanges de mono et de bicarbonate, par A. Mebus, livr. 410, février, p. 134.

Dosage du chlore, du brôme et de l'iode dans les composés organiques, par E. Kopp, livr. 410, février, p. 134.

Dosage de la quantité d'acide contenu dans les huiles grasses, par M. Burstynn, livr. 410, février, p. 135.

Dosage volumétrique de l'orcine, par S. Reymann, livr. 410, février, p. 136.

Dosage de la vanilline dans la vanille, par MM. F. Tiemann et With. Haarmann, livr. 409, janvier, p. 61 et livr. 410, février, p. 196.

Dosage du sucre dans le sang, par Cl. Bernard, livr. 416, août, p. 847.

E

Eau. — Sa décomposition par le platine, par MM. Henry Sainte-Claire Deville et H. Debray, livr. 411, mars, p. 276.

Eau oxygénée. — Derniers progrès, par A. Oppenheim, livr. 409, p. 36.

Eau de la vanne et eaux distillées. — Essai du sel de saumur, par E. Monier, livr. 409, janvier, p. 91.

Eaux des condenseurs à surface. — Procédé de purification, par F. Hetet, livr. 409, janvier, p. 91.

Eaux communes. — Sur quelques propriétés physiques de ces eaux, par A. Gerardin, livr. 415, juillet, p. 730.

Eaux potables, par le docteur Edward Frankland, livr. 411, mars, p. 234.

Ebullioscope. — Sur la température d'ébullition des liquides spiritueux et sur le dosage de l'alcool, par J. Salleron, livr. 414, juin, p. 630.

Eclairage à l'aide de produits extraits des arbres résineux, par M. A. Guillemare, livr. 419, novembre, p. 1152.

Ecole supérieure de l'industrie de Rouen, livr. 415, juillet, p. 751.

Effluves électriques. — Leur production, par Boillot, livr. 417, septembre, p. 958.

Election de M. Borchardt. — Détails sur sa candidature et motifs de l'opposition qu'il a rencontrée, livr. 413, mai, p. 523.

Election de M. Perrier comme professeur de zoologie au Muséum, livr. 413, mai, p. 523.

Electricité. — Ses applications à la thérapeutique par le docteur Onimus, livr. 410, février, p. 175.

Electrolyse des corps de la série aromatique, par M. Goppelsrœder, livr. 409, janvier, p. 78.

Eléments de l'eau, par M. Oppenheim. Progrès accomplis. L'oxygène, l'ozone, l'hydrogène, le bioxyde d'hydrogène' livr. 409, janvier, p. 28.

Empoisonnement par l'agaric bulbeux. — Son influence sur la glycémie, par le docteur Oré, livr. 420, décembre, p. 1266.

Encres noires. — Encres à la noix de galle. — Encres au campêche. — Encres noires à l'aniline. — Encres à copier. — Encres en poudre et en tablettes, par M. E. H. Viedt, livr. 412, avril, p. 383.

Essence de moutarde. — Combinaisons avec l'aldéhyde ammoniaque, par Robert Schiff, livr. 417, septembre, p. 947.

Essence de moutarde phénylique. — Action de l'aldéhyde ammoniaque, par Robert Schiff, livr. 417, septembre, p. 947.

Essence de rose. — Sa production à Kézanlik sur le versant des monts Balkans (Turquie d'Europe), livr. 414, juin, p. 546.

Eucalyptus globulus. — Recherches de M. Hartzen, livr. 410, février, p. 172.

Eugénol. — Sur la formation de la vanilline au moyen de l'eugénol, par M. E. Erlenmeyer.

Explosion de la poudre. — Sur les produits auxquels elle donne naissance, par Berthelot, livr. 412, avril, p. 420, et Rapport de MM. Morin et Berthelot sur un Mémoire de MM. Noblet et Abel, livr. 412, avril, p. 419.

Exposition de Vienne. — Les produits chimiques, par M. Emile Kopp, suite et fin, livr. 409, janvier, p. 22.

Exposition de Vienne. — Les derniers progrès de l'industrie chimique ou Rapports publiés sous la direction de M. A. Hofmann. Voir, pour le détail des rapports, au mot Rapports.

Exposition industrielle de Mulhouse et fêtes données pour la célébration du cinquantième anniversaire de la fondation de la Société industrielle de Mulhouse, livr. 414, juin, p. 621.

Extrait de malt. — Son action sur l'amidon, par O'Sullivan, livr. 420, décembre, p. 1203.

F

Fer météorique, par M. Yung, livr. 417, septembre, p. 957.

Fer météorique très-riche en nickel. — Son analyse par MM. Guignet et Oxorio de Ameida, livr. 420, décembre, p. 1270.

Fermentation alcoolique, par Ch. Blondeau, livr. 410, février, p. 137; livr. 414, juin, p. 540.

Fermentation acétique, fermentation lactique, fermentation butyrique, par Ch. Blondeau, livr. 416, août, p. 835.

Fermentation visqueuse. — Recherches expérimentales, par A. Commaille, livr. 413, mai, p. 435, livr. 415, juillet, p. 673 et livr. 416, août, p. 772.

Fermentation cellulosique du sucre de canne, par E. Durin, livr. 416, août, p. 862. — Observations de M. Pasteur à ce sujet, livr. 417, septembre, p. 953.

Fermentation des fruits et diffusion des germes des levûres alcooliques, par L. Pasteur, livr. 417, septembre, p. 952.

Fermentation des fruits plongés dans l'acide carbonique, par MM. J. Joubert et Ch. Chamberland, livr. 417, septembre, p. 963.

Fermentation des fruits, par M. S. de Luca, livr. 418, octobre, p. 1081.

Fermentation de l'urine. — Réponse du docteur Bastian à M. Pasteur, livr. 418, octobre, p. 1080.

Fermentation. — Théorie physiologique et origine des zimases à propos de la fermentation ammoniacale de l'urine, par M. A. Bechamp, livr. 417, septembre, p. 959.

Fermentation. — Brochure de MM. Brefeld et Traube, communiquée par M. Pasteur, livr. 414, juin, p. 635.

Fermentation, — Analyse de la brochure de M. Fremy, par Ch. Blondeau, livr. 412, avril, p. 428.

Fermentation et fabrication de la bière. — Observations au sujet du dernier ouvrage de M. Pasteur sur la bière, par Ch. Blondeau, livr. 418, octobre, p. 993.

Ferments organisés. — De leur origine, par L. Pasteur, livr. 415, juillet, p. 738.

Ferrocyanure de potassium. — Composition de la matière noire que l'on obtient quand on le calcine, par M. Terreil, livr. 412, avril, p. 419.

Feu grisou. — Opinion de M. Faye, livr. 412, avril, p. 421.

Fibres végétales textiles. — Études, par Vétillart, livr. 418, octobre, p. 1087.

Filons métalliques et en particulier des filons de mercure. — Leur âge géologique, par Virlet-d'Aoust, livr. 417, septembre, p. 959.

Fluor. — Progrès réalisés, par Ernest Mylius, livr. 410, p. 129.

Fluorène. — Action de l'oxyde de plomb, par de Laharpe et Van Dorp, livr. 409, janvier, p. 43.

Fluorescéine. — Sa préparation, par L. Durand, livr. 415, juillet, p. 698.

Fonction analytique du foie. — Dédoublement par hydratation, par le docteur Quinquand, livr. 420, décembre, p. 1254.

Formulaire officinal et magistral international, par le docteur Jeannel, livr. 414, juin, p. 640.

Foudre globulaire, par G. Planté, livr. 417, septembre, p. 961.

Friedalite. — Nouveau minéral des Pyrénées, par M. Bertrand, livr. 415, juillet, p. 728.

Froid et glace. — Progrès réalisés dans leur production artificielle, par le docteur Meidinger, livr. 410, février, p. 99.

Fuchsine. — Son action funeste prise à l'intérieur, par MM. Feltz et Ritter, livr. 416, août, p. 856. — Recherche de la fuchsine dans les vins, par E. Jacquemin, p. 861.

Fumée des fours à chaux. — Leur action dans les vignes, livr. 415, juillet, p. 734.

G

Gallium. — Remarques à propos de sa découverte, par M. Mendeleef, livr. 409, janvier, p. 81. — Sur quelques-

unes de ses propriétés et réponse à M. Mendeleef, par Le Coq de Boisbaudran, livr. 409, janvier, p. 88. — Nouvelles recherches, par le même, livr. 414, juin, p. 632. — Extraction du gallium de ses minerais, p. 637. — Ses propriétés physiques, livr. 419, novembre, p. 1154, et sa préparation p. 1156.

Garniérite. — Minerai de nickel de la Nouvelle-Calédonie, livr. 416, août, p. 853.

Gaz de l'éclairage. — Présence du soufre, sa quantité, par A. Vérigo, livr. 414, juin, p. 631, et la note complète, livr. 418, octobre, p. 1086.

Génération intra-cellulaire du ferment alcoolique, par E. Fremy, livr. 417, septembre, p. 954.

Germes qui flottent dans l'atmosphère. — Expériences de Tyndall, livr. 411, mars, p. 287.

Glaucome. — Le climat de l'Algérie est favorable à la guérison de cette affection, par M. Tavignot, livr. 416, août, p. 859.

Glycémie physiologique. — Critique expérimentale sur la formation du sucre dans le sang, par M. Claude Bernard, livr. 413, mai, p. 523. — Livr. 416, août, p. 847 et 850. — Livr. 418, octobre, p. 1075.

Goudron de houille. — Son exploitation en vue de la fabrication des matières premières servant dans l'industrie des couleurs artificielles. — Rapport de M. A. Würtz, commissaire à l'Exposition de Vienne, livr. 411, mars, p, 213.

Graine de vers à soie. — Commerce d'exportation et de l'influence sur celui-ci de la méthode Pasteur, livr. 414, juin, p. 628.

Graphite. — Progrès accomplis, par le docteur Rud. Biedermann, livr. 418, octobre, p. 1025.

Grisou. — Limites dans lesquelles il fait explosion, par Coquillon, livr. 419, novembre, p. 1160.

H

Hématéine. — Étude par R. Benedickt, livr. 420, décembre, p. 1248.

Histoire des plantes, par H. Baillon, livr. 418, octobre, p. 1088.

Houilles. — La mission de M. Ruoltz en France et en Angleterre, livr. 419, novembre, p. 1167.

Huiles à anthracène. — Leur traitement, par A. Würtz, livr. 411, mars, p. 226. — Leur purification, par A. Macdonald Graham, livr. 413, mai, p. 526.

Huiles légères et huiles lourdes du goudron de houille. — Leur traitement, par A. Würtz, livr. 411, mars, p. 221 et 223.

Huiles à graisser les machines. — Recherche de l'essence de térébenthine ou de romarin dans ces huiles, par Burstynn, livr. 410, février, p. 134.

Huiles grasses. — Dosage de la quantité d'acide y contenues, par Burstynn, livr. 410, février, p. 135.

Huiles commerciales. — Aréomètre thermique à indications concordantes, par A. Pinchon, livr. 417, septembre, p. 891.

Huile d'*Elæococca*. — Sur la modification solide produite par l'action de la lumière, par S. Cloez, livr. 412, avril, p. 422.

Huîtres dites portugaises. — Leurs propriétés médicales et leur analyse, par M. Champouillon, livr. 414, juin, p. 638.

Hydrate cristallisé d'acide chlorhydrique, par MM. Isidore Pierre et Ed. Puchot, livr. 410, février, p. 184.

Hydrocarbures condensés. — Méthode facile pour leur préparation, par Watson Smith, livr. 417, p. 944.

Hydrogène. — Derniers progrès, par A. Oppenheim, livr 409, janvier, p. 34.

Hydrogène (bioxyde) ou eau oxygénée. — Derniers progrès, par A. Oppenheim, livr. 409, janvier, p. 36.

Hydroquinone. — Sur un nouveau mode de préparation, par MM. Weselsky et J. Schuler, livr. 420, décembre, p. 1251.

I

Images photographiques obtenues au foyer des lunettes astronomiques, par Angot, livr. 415, juillet, p. 730.

Insectes. — Études sur les changements qui s'opèrent dans leurs organes intérieurs pendant la métamorphose complète, par M. Künkel, livr. 410, février, p. 175.

Intoxication par le plomb. — Efficacité des iodures, par M. Faure, livr. 420, décembre, p. 1268.

Iode. — Progrès réalisés, par Ernest Mylius, livr. 410, février p. 127.

Iode. — Des causes d'insuccès dans la recherche de minimes quantités d'iode et procédé pour le reconnaître, par A. Chatin, livr. 410, février, p. 189.

Iode. — Réactif de l'amidon. Observations, par Ed. Puchot, livr. 417, septembre, p. 956.

J

Jaborandi. — Sur un alcaloïde extrait de cette plante, par M. Ch. Kingzett, livr. 420, décembre, p. 1290.

L

Ladrerie du bœuf par le tænia inerme de l'homme, livr. 417, septembre, p. 957.

Lait. — Action du froid sur le lait et les produits qu'on en tire, par Eugène Tisserand, livr. 411, mars, p. 277.

Lampe électrique nouvelle de P. Jabloschkoff, présentée par Denayrouse, livr. 420, décembre, p. 1265.

Longitudes en mer; par R. Radau, livr. 409, janvier, p. 59.

Lumière. — Sur la force chimique de la lumière. Analyse critique d'un travail de M. Eugène Marchand, livr. 418, octobre, p. 979.

Lumière violette. — Préférence à lui donner dans les ateliers de photographie, par M. D. Scotellari, livr. 420, décembre, p. 1268.

M

Magnésium. — Progrès accomplis sur les composés à base de magnésium, par Rud. Biedermann, livr. 413, mai, p. 525.

Magnésium. — Sa présence sur le bord du soleil, par M. Tacchini, livr. 416, août, p. 850.

Machines à glace à acide sulfureux, par M. Raoul Pictet, livr. 415, juillet, p. 744.

Manganèse. — Sur un borure de manganèse cristallisé et sur le rôle du manganèse dans la métallurgie du fer, par MM. Troost et Hautefeuille, livr. 410, février, p. 173. — Sur les sels formées par le peroxyde de manganèse, par Ed. Fremy, livr. 415, juillet, p. 734.

Matière colorante des fruits du *Mahonia* et caractères du vin que peuvent donner ces fruits par fermentation, par Isidore Pierre, livr. 409, janvier, p. 88.

Matière végétale mélangée à la laine. — Sur les procédés de destruction pour séparer la laine, par MM. Barral et Salvetat, livr. 409, p. 90.

Matière colorante de l'urine. — Sa préparation par l'hématine, par Hope Seyler, livr. 419, novembre, p. 1198.

Matières astringentes. — Leur titrage par Ferdinand Jean, livr. 415, juillet, p. 740. — Même sujet, par G. Pouchet, livr. 419, novembre, p. 1130.

Matières colorantes. — Sur une nouvelle classe, par Ch. Lauth, livr. 416, août, p. 833.

Mèches à briquet sans substances vénéneuses. — Leur préparation, par E. Monnier, livr. 417, septembre, p. 964.

Médaille Copley décernée à M. Hoffmann et analyse des principaux travaux de ce chimiste, par le président de la Société royale de Londres, livr. 410, février, p. 191.

Mélanges frigorifiques. — Renseignements sur la manière de les produire, livr, 411, mars, p. 283.

Mer de lait. — Sur le phénomène connu sous ce nom, par M. Varangot, livr. 413, mai, p. 525.

Mercure. — Existence de ce métal dans les Cévennes, par Leymerie, livr. 416, août, p. 851.

Mesures prophylactiques contre la peste, par le docteur Tholosan, livr. 416, août, p. 851.

Métaux. — Leur valeur, livr. 415, juillet, p. 658.

Microzimas vésicaux. — Cause de la fermentation ammoniacale de l'urine, par Bechamp, livr. 417, septembre, p. 957.

Minéraux du Chili. — Examen de nouvelles espèces, par M. Domeyko, livr. 418, octobre, p. 1078.

Morsure des Croates. — Traitement employé au Texas, par M. Sacc, livr. 412, avril, p. 418.

Mortiers et ciments. — Progrès accomplis. — Ciment de Portland. — Chaux hydrauliques. — Mortier de trass. — Mortiers aériens. — Considérations théoriques, par Frédéric Knapp, livr. 415, juillet, p. 706.

Mouvements des vaisseaux sanguins chez l'homme, par M. Mosso, livr. 411, mars, p. 280.

N

Naphtaline (tétrachlorure). — Sa décomposition, par MM. F. Krafft et F. Becker, livr. 420, décembre, p. 1250.

Naphtaline. — Sa constitution, par F. Wreden, livr. 417, septembre, p. 951.

Naphtaline. — Sa préparation, par A. Würtz, livr. 411, mars, p. 225.

Naphtaline. — Nouveaux dérivés, par M. C. Senhofer, livr. 411, mars, p. 300.

Navigation. — Sur une proposition de Bouguer, par M. de La Gournerie, livr. 412, avril, p. 421.

Nébuleuses variables, par Radau, livr. 409, janvier, p. 58.

Nitro-glycérine. — Sa préparation industrielle, par MM. H. Boutmy et L. Faucher, livr. 420, décembre, p. 1264.

Nickel. — Préparation des sels de nickel purs au moyen du nickel du commerce, par A. Terreil, livr. 414, juin, p. 560.

Nickel de la Nouvelle-Calédonie, par J. Garnier, livr. 416, août, p. 853. — Note sur ce nickel obtenu à l'état métallique, par P. Christofle et A. Bouillet, livr. 416, août, p. 857.

Nickel. — Existence en Espagne d'un minerai analogue à celui de la Nouvelle-Calédonie, par M. Meissonnier, livr. 417, septembre, p. 956.

Niobium. — Azotures et carbures, par A. Joly, livr. 415, juillet, p. 732.

Nitrates et ammoniaque. — Quantité que contient l'eau de Seine pendant la crue maximum du 18 mars, par M. Boussingault, livr. 413, mai, p. 514.

Nitrification. — Influence de la terre végétale sur cette formation, par Boussingault, livr. 412, avril, p. 421.

Nitrosamines aromatiques, par O. Witt, livr. 411, mars, p. 261.

Nitrosodiméthylaniline, par Conrad Schraube, livr. 409, janvier, p. 38.

Nitrosodiéthylaniline, par A. Kopp, livr. 409, janvier, p. 39.

Nitrosonaphtol, par F. Fuchs, livr. 409, janvier, p. 40, et livr. 412, avril, p. 370.

Nitrosophénol, par Edmond Ter Meer, livr. 409, janvier, p. 40.

Nitrosophénol, par C. Jæger, livr. 412, avril, p. 368.

Nitrosophénol et nitrosodiméthylaniline. — Action des amines aromatiques, par C. Kimich, livr. 412, avril, p. 372.

Nitrosothymol et ses dérivés, par Robert Schiff, livr. 412, avril, p. 374.

Noir d'aniline. — Étude par M. R. Nietzky, livr. 420, décembre, p. 1252.

Noir d'aniline. — Recherches de M. Nietzki, livr. 417, septembre, p. 949.

Noir d'aniline. — Procès en Amérique gagné contre des contrefacteurs, par Müller-Pack, livr. 418, octobre, p. 1084.

Noir d'aniline. — Avis de ses brevets, par M. Grawits, livr. 418, octobre, p. 1085. — Protestation à ce sujet, par M. Allaud, livr. 419, novembre, p. 1198.

Noir d'aniline. — Des progrès récents dans l'obtention de cette couleur, par Antony Guyard, livr. 412, avril, p. 355.

Noir d'aniline. — Observations à propos d'une communication de M. Coquillion, par Rosensthiel, livr. 410, février, p. 173.

Noir d'aniline électrolytique, par J. Goppelsroeder, livr. 412, avril, p. 363.

O

Observations sacchamétriques. — Influence de certains sels et de la chaux, par A. Muntz, livr. 415, juillet, p. 739.

Orcéine, par C. Liebermann, livr. 412, avril, p. 368.

Orcine. — Son dosage volumétrique, par S. Reymann, livr. 410, février, p. 136.

Osmium. — Étude par MM. Hyp. Ste-Claire-Deville et H. Debray, livr. 414, juin, p. 635.

Ossements de cétacées portant des empreintes faites et qui décèlent la présence de l'homme pliocène, par M. Capellini, livr. 411, mars, p. 284.

Outremer. — D'une nuance purement violette, par Robert Lussy, livr. 409, janvier, p. 49.

Outremer. — Sa fabrication, par C. Furstenau, livr. 418, octobre, p. 1039.

Outremer. — Progrès accomplis dans sa fabrication et dans la connaissance de sa formation, par le docteur Heinhold Hoffmann, livr. 420, décembre, p. 1241.

Oxydation des huiles essentielles, par Charles Kingzett, 3e partie, livr. 410, février, p. 197.

Oxydation de quelques substances azotées, par MM. O. Wallach et L. Claisen, livr. 411, mars, p. 298.

Oxygène. — Derniers progrès, par Oppenheim, livr. 409, janvier, p. 28.

Ozone. — Derniers progrès, par Oppenheim, livr. 409, janvier, p. 33.

Ozone. — Sur les divers procédés pour doser l'ozone de l'air atmosphérique, par Marié Davy, livr. 414, juin, p. 626.

Ozone. — Sur sa formation thermique, par Berthelot, livr. 415, juillet, p. 738.

Ozonogène, par M. Carvailho. — Réflexions malveillantes de M. P. Thénard, livr. 410, février, p. 189.

P

Pal distributeur, pour amener les corps insecticides sur les racines des vignes infectées, par M. Guéraud, livr. 418, octobre, p. 1076; par M. Allibert, p. 1079; par M. J. Rousselier, p. 1076.

Panification par le Houblon. — Note de M. Pasteur au sujet de la communication erronée de M. Sacc, livr. 416, août, p. 861. — Réponse de M. Sacc, qu'il a été trompé, livr. 417, septembre, p. 963.

Papier imperméable, livr. 420, décembre, p. 1293.

Paraldol. — Modification de l'aldol, par A. Wurtz, livr. 417, septembre, p. 958.

Paratonnerres. — Sur leur construction, par E. Saint-Edme, livr. 409, janvier, p. 80.

Perturbations atmosphériques de la saison chaude de l'année 1875. — Etude du groupe des pluies du 21 au 24 juin. Résumé, par Belgrand, livr. 409, janvier, p. 91.

Peste. — Mesures prophylactiques, par le docteur Tholosan, livr. 416, août, p. 831.

Phénomènes dynamomagnétiques, par MM. Trève et Durassier, livr. 420, décembre, p. 1268.

Phénomènes produits par le concours de deux sons. — Mémoire de M. Kœnig, analysé par R. Radau, livr. 412, avril, p. 328.

Phénol. — Son extraction des huiles de goudron, par Ad. Wurtz, livr. 411, mars, p. 224.

Phloréine. — Son étude par R. Benedickt, livr. 420, décembre, p. 1247.

Phosphure de cuivre et bronze phosphoré. — Leurs applications industrielles par MM. Ruolz et de Fontenay, livr. 420, décembre, p. 1263.

Phosphates. — Sur l'assimilabilité des phosphates fossiles et sur le danger de l'emploi exclusif des engrais azotés, par A. Roussille, livr. 410, février, p. 187.

Phosphore et allumettes. — Progrès accomplis par le docteur Anton von Schrötter, livr. 417, mai, p. 461. — Autres applications du phosphore, p. 466.

Photographie. — Procédés d'enregistrement et de reproduction des couleurs, des formes et des mouvements, par Ch. Cros, livr. 416, août, p. 856. — Note de M. E. Becquerel à ce sujet, p. 856.

Photographies solaires de grandes dimensions, par M. Janssen, livr. 416, août, p. 848.

Phylloxera. — Sur l'éclosion prochaine des œufs d'hiver, par M. Balbiani, livr. 413, mai, p. 516 et 517. — Sa présence dans les vignes submergées, par M. Tronchaud, livr. 415, juillet, p. 727. — Mélange à base de cyanure de potassium pour le détruire, par Alphonse Milius, livr. 415, juillet, p. 731. — Emploi direct du sulfure de carbone pour sa destruction, par M. Marion, livr. 416, août, p. 849. — Résultats obtenus au moyen du pal distributeur et des sulfocarbonates, par Alibert, livr. 418, octobre, p. 1079. — Même sujet par Gueyraud, p. 1076. — Au moyen de la décortication des ceps de vigne, par M. Sabaté, p. 1076. — Par la culture intercalaire du maïs rouge, par Gachez, livr. 419, novembre, p. 1156.

Phylloxera ailé. — Invasion qui a eu lieu le 25 juillet à Mancey, par J. Lichtenstein, livr. 418, octobre, p. 1079.

Phylloxera. — Observations de M. Bouillaud sur l'insuffisance des procédés employés contre ses ravages, livr. 420, décembre, p. 1267 et 1269. — M. Buchwalder propose l'arrachage, p. 1270. — Expérience devant être exécutée en vue de sa destruction, par Émile Blanchard, livr. 420, décembre, p. 1267.

Pinacolines (trois nouvelles), par M. A. Wiseknegradsky, livr. 420, décembre, p. 1249.

Piles électriques. — Modifications rendant leur construction plus facile et plus économique, par Onimus, livr. 415, juillet, p. 736.

Planètes intra-mercurielles, par M. Le Verrier, livr. 418, octobre, p. 1082.

Platine. — Sa dissolution dans l'acide sulfurique pendant l'opération industrielle de la concentration, par M. Scheurer-Kestner, livr. 409, janvier, p. 77.

Platine natif magnétique de l'Oural, par Terreil, livr. 414, juin, p. 638.

Platine et iridium purs et leurs alliages. — Leur densité, par MM. Henry Deville et H. Debray, livr. 409, janvier, p. 75.

Pointes de paratonnerres. — Sur le plomb qu'elles contiennent, par S. de Luca, livr. 415, juillet, p. 731. — *Même sujet.* — Sur les fraudes que l'on y rencontre, par Fr. Michel, livr. 415, juillet, p. 736.

Poisson du lac de Tibériade, qui incube ses œufs dans la cavité buccale, par Lortet, livr. 409, janvier, p. 91.

Poivre. — Ses principales falsifications, par Ed. Landrin, livr. 417, septembre, p. 883.

Porosité. — Du principe de la porosité des corps à la surface terrestre comme base de la chimie agricole, par M. Giordano, livr. 410, février, p. 204.

Potasse. — Moyen de la reconnaître avec les nouveaux sels de bismuth, produits par M. Carnot, livr. 417, septembre, p. 961 et 964.

Primerose. — Sa préparation, par L. Durand, livr. 415, juillet, p. 699.

Procès en Amérique au sujet du noir d'aniline, par Muller-Pack, livr. 418, octobre, p. 1084.

Pyrite de fer. — Exemples de formation contemporaine dans les sources thermales et dans l'eau de mer, par M. Daubrée, livr. 409, janvier, p. 75.

Q

Quercite. — Action de l'acide iodhydrique, par L. Prunier, livr. 414, juin, p. 638.

Quino-acétate de calcium, par E. Gundelach, livr. 415, juillet, p. 736.

R

Radiomètre de Crookes. — Opinion de M. Fizeau, livr. 415, juillet, p. 734. — Expériences nouvelles de M. Ledieu, livr. 416, août, p. 848. — Causes des mouvements dans le radiomètre, par M. Govi, livr. 416, août, p. 851 et p. 860. — Influence des vibrations sonores sur le radiomètre, par M. J. Jeannel, livr. 418, octobre, p. 1078. — Observations sur les recherches qui se font journellement sur le radiomètre et réclamation de priorité pour la plupart des expériences qui ont été communiquées à l'Académie, par M. Crookes, livr. 418, octobre, p. 1083.

Raffinose. — Nouvelle substance organique cristallisée, par D. Loiseau, livr. 414, juin, p. 634.

Rapports de la chimie avec la physiologie et la pathologie considérés spécialement au point de vue du cerveau, par Ch.-T. Kingzett, livr. 417, septembre, p. 867.

Rapports faits à propos de l'exposition de Vienne, sur les derniers progrès de l'industrie chimique.

Rapport de M. Wurtz sur l'exposition de Vienne sur les progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles, par Ad. Wurtz, livr. 411, mars et avril, p. 211 et 343.

— Les éléments de l'eau, par A. Oppenheim, livr. 409, janvier, p. 28.

— Les progrès réalisés dans la production artificielle du froid et de la glace, par le docteur Meidinger, livr. 410, février, p. 99.

— Le brôme, l'iode, le fluor, par le docteur Ernest Mylius, livr. 410, février, p. 122.

— Le chlore et ses combinaisons, par le docteur Ernest Mylius, livr. 411, mars, p. 228.

— Les eaux potables, par le docteur Edward Frankland, livr. 411, mars, p. 234.

— Fabrication de l'acide sulfurique, par R. Hasenclever, livr. 411, mars, p. 242.

— L'ammoniaque et ses sels, par M. Seidel, livr. 412, avril, p. 398.

— Phosphore et allumettes chimiques, par le docteur Anton von Schrotter, livr. 413, mai, p. 461.

— Baryum, strontium, calcium, magnésium, par Rud. Biedermann, livr. 413, mai, p. 467.

— Acide nitrique et nitrates, par le docteur Adolphe Geyger, livr. 414, juin, p. 554.

— Mortiers et ciments, par M. Frédérik Knapp, livr. 415, juillet, p. 706.

— Aluminium et ses composés, par Rud. Biedermann, livr. 416 et 417, août et septembre, p. 794 et 909.

— Le carbone-graphite, par le docteur Rud. Biedermann. — La cryolithe du Groënland et l'industrie dont elle est l'objet, par M. Alfred Benzon, livr. 418, p. 1030.

— Les composés du silicium. — Le verre soluble et ses emplois, par le docteur Rud. Biedermann, livr. 419, novembre, p. 1108.

— Le bore et ses composés, par le docteur Ferd. Tiemann, livr. 420, décembre, p. 1222.

— La fabrication de l'acide borique en Toscane, par le docteur Ch. Kurtz. livr. 420, décembre, p. 1236.

— L'outremer. — Progrès dans sa fabrication, par le docteur Reinhold Hoffmann. livr. 420, décembre, p. 1241.

Réfraction des liquides. — Mesure des indices, par R. Radau, livr. 415, juillet, p. 657.

Résidu de la fabrication de l'huile d'olives, par MM. Sestini et G. del Torre, livr. 420, décembre, p. 1293.

Resorcine. — Ses divers modes de préparation et ses propriétés, par F. Reverdin, livr. 415, juillet, p. 692. — Matières colorantes qui en dérivent. Leur préparation manufacturière, par L. Durand, livr. 415, juillet, p. 696.

Revue des méthodes d'analyses industrielles, par G. Pouchet. — Dosage du tannin, livr. 419, p. 1130.

Revue des travaux étrangers, par Reverdin, livr. 409, janvier, p. 37; livr. 411, mars, p. 296; livr. 412, avril, p. 364; livr. 415, juillet, p. 692.

Revue ou comptes-rendus des travaux étrangers, par Noëlting, livr. 419, novembre, p. 1140; livr. 420, décembre, p. 1246.

Revue ou comptes-rendus des progrès chimiques, par Alf. Naquet, livr. 409, janvier, p. 92; livr. 410, février, p. 291.

Revue des nouvelles méthodes d'analyse, par A. Guérout. — De quelques appareils à l'usage des laboratoires, livr. 409, janvier, p. 44. — De nouvelles méthodes d'analyse, livr. 410, février, p. 130.

Revue de physique et d'astronomie, par M. Radau, livr. 409, janvier, p. 52; livr. 412, avril, p. 323; livr. 415, juillet, p. 643; livr. 417, septembre, p. 973; livr. 418, octobre, p. 979; livr. 419, novembre, p. 1163.

Rhodéine. — Réaction nouvelle de l'aniline, par E. Jacquemin, livr. 417, septembre, p. 956.

Roche d'origine végétale, par MM. Bureau et Poisson, livr. 417, septembre, p. 954.

Roches vitreuses. — Expériences et observations, par Stan. Meunier, livr. 419, novembre, p. 1154.

Rosaniline et congénères, par A. Wurtz, livr. 412, p. 343. — Contributions à la connaissance de la rosalinine, par MM. Emile et Otto Fischer, livr. 419, novembre, p. 1147.

Rouge turc ou d'Andrinople. Histoire de sa fabrication et théorie de cette teinture, par Théodore Château, janvier, février, mars, avril, mai, juin, août, septembre, octobre. — Réclamation de M. Jules Persoz, novembre, p. 1199.

S

Saccharose. — Sur sa transformation en sucre réducteur pendant les opérations du raffinage, par M. Aimé Girard, livr. 417, septembre, p. 954.

Sang. — De l'action qu'exercent les acides phosphoriques monohydraté et trihydraté sur sa coagulation, par le docteur Oré, livr. 409, janvier, p. 81.

Sang. — Constatation du sucre et son dosage, livr. 416, août, p. 847 et 850.

Santonine et acide santonique. Action du chlorure d'acétyle, par Fausto-Sestini, livr. 410, février, p. 206.

Schistes carburés des Côtes du-Nord. — Note par M. J.-T. Hena, livr. 419, octobre, p. 1155.

Seiches. — Leur formule, par F.-A. Forel, livr. 419, novembre, p. 1160.

Seigle ergoté. — Présence d'un nouvel alcaloïde, l'ergotinine, dans le seigle ergoté, par M. Ch. Tanret, livr. 409, janvier, p. 77.

Selenium. — Sa présence dans l'argent d'affinage et son action funeste pour les alliages, par H. Debray, livr. 415, juillet, p. 727.

Série succinique. — Rapport de M. Berthelot sur un Mémoire de M. Bourgoin, livr. 413, mai, p. 518.

Serpents. — Procédé employé par les nègres du Congo pour les prendre, et procédé Trécul, livr. 419, novembre, p. 1153 et 1154.

Silicate alumineux hydraté déposé par la source thermale de Saint-Honoré, par M. Daubrée, livr. 418, octobre, p. 1075.

Silicium et ses composés. — Progrès accomplis, verre soluble, etc., par le docteur Rud. Biedermann, livr. 419, novembre, p. 1108.

Sirop d'hyposulfite de soude. — Son emploi proposé avant les sels sulfités de MM. Polli et Pietra-Santa, livr. 418, octobre, p. 1077.

Soleil (le). — Analyse de l'ouvrage du P. Secchi, livr. 418, octobre, p. 992.

Soleil. — Sur les taches solaires et la constitution du soleil, par M. Gazan, livr. 419, novembre, p. 1156.

Soleil. — Une tache solaire et non une planète intra-mercurielle, par Radau, livr. 418, octobre, p. 992.

Soude de varech. — Procédé pour sa fabrication par lessivage endosmotique, par L. Herland, livr. 416, août, p. 854.

Soude brute et sels de soude. — Aperçu du titrage et de l'essai, par A. Favre, livr. 417, septembre, p. 970 et 971.

Soufre. — Sa présence dans le gaz de l'éclairage, par A. Verigo, livr. 418, octobre, p. 1086.

Sourds-muets. — Sur les moyens employés pour leur éducation et instruction par la méthode d'articulation, par M. Magnat, livr. 413, mai, p. 517.

Spectrale (analyse) et théorie des raies spectrales, par R. Radau, livr. 418, octobre, p. 990.

Spectres. — Leur théorie à propos des raies du calcium, par Le Coq de Boisbaudran, livr. 415, juillet, p. 735.

Spectroscope (nouveau), par Radau, livr. 415, juillet, p. 657.

Spirophore. — Appareil de sauvetage pour les asphyxiés, principalement les noyés et les enfants nouveau-nés, par M. Woillez, liv. 416, août, p. 852.

Statuts de l'Union des fabricants pour la protection internationale de la propriété industrielle et artistique, et la répression de la contrefaçon, livr. 412, avril, p. 431.

Strontium. — Sur les progrès accomplis sur les composés à base de strontium, par Rud. Biedermann, livr. 413, mai, p. 477.

Substitution du chlore et du brôme dans les composés organiques, par A. Domoiseau, livr. 416, août, p. 860.

Sucre. — Formation du sucre dans les fruits, par M. Mercadante, livr. 410, février, p. 201.

Sucre. — Remarques critiques sur les théories de la formation des matières saccharoïdes dans les végétaux et en particulier dans la betterave, par Cl. Bernard, livr. 411, février, p. 171.

Sucre. — Action des sels minéraux sur sa cristallisation et détermination de leur coefficient, par P. Lagrange, livr. 410, février, p. 172.

Sucre interverti. — Sur les éléments du sucre interverti et leur présence dans les sucres commerciaux, par Mauméné, livr. 411, mars, p. 284.

Sulfate de manganèse. — Contenant un nouvel oxyde de manganèse, par Edm. Fremy, livr. 412, avril, p. 421.

Sulfite de soude. — Son emploi au pansement pour la cure des plaies, par le docteur Minich, livr. 417, septembre, p. 959.

Sulfites et hyposulfites de soude. — Leur emploi dans les maladies par ferment morbifique, par MM. Polli et Pietra-Santa, livr. 418, octobre, p. 1077.

Sulfo-antimoniure de plomb trouvé à Arnsberg. — Analyse de ce minéral par Pisani, livr. 419, novembre, p. 1162.

Sulfo-carbonates. — Leur impuissance contre le phylloxera, par A. Mathey, livr. 415, juillet, p. 704.

Sulfo-carbonates contre le phylloxera. — Leur mode d'emploi, par J.-B. Jaubert, livr. 416, août, p. 858. — Même sujet par M. Mouillefer, p. 858.

Sulfo-carbonates et polysulfures. — Leur action, par M. Marion, livr. 416, août, p. 859.

Sulfo-carbonates de sodium, etc. — Résultats obtenus à Cognac sur les vignes phylloxérées, livr. 417, septembre, p. 955.

Sulfure de sodium. — Son emploi dans le tannage, par Guillaume Eitner, livr. 413, mai, p. 450.

Sulfures alcalins. — Emploi dans le tannage des peaux. C'est une innovation française, par A. Gelis, livr. 415, juillet, p. 699.

Sulfure de carbone. — Son emploi direct contre le phylloxera, par M. Marion, M. Alliès et M. Rohart, livr. 416, août, p. 849.

Sulfo-carbonates contre le phylloxera. — Rapport de M. Boutin aîné, livr. 420, décembre, p. 1264.

Syrtes. — Exploration de toute la côte qui forme le golfe des Deux-Syrtes, par le capitaine Mouchez, livr. 419, novembre, p. 1161.

Système nerveux chez les insectes, par M. Faivre, livr. 410, février, p. 175.

Système Anduze pour la trituration et le concassage des pierres et autres substances. Note de M. Resal, livr. 414, juin, p. 629.

T

Tannage. — Emploi du sulfure de sodium, par Guillaume Eitner, livr. 413, mai, p. 450. — Réclamation de cette méthode pour la France, par A. Gelis, livr. 415, juillet, p. 699.

Tannin. — Son dosage dans les écorces de chêne, par G. Pouchet, livr. 419, novembre, p. 1130.

Tartres. — Procédés d'analyses, par Robert Warington, livr. 404, juin, p. 561.

Température du soleil. — Conclusion des mesures actinométriques faites au sommet du Mont-Blanc, par J. Violle, livr. 414, juin, p. 626.

Thallium. — Sa préparation, par le docteur Kietski, livr. 419, novembre, p. 1196.

Titane. — Sur quelques combinaisons de ce métal, par MM. Friedel et J. Guérin, livr. 409, janvier, p. 76.

Torpille. — Son appareil électrique, par Rouget, livr. 420, décembre, p. 1265.

Transmissions électriques sans fils conducteur, par M. Th. du Moncel, livr. 414, juin, p. 636.

Trombe récente de Coinces, dans le Loiret, par M. Faye, livr. 418, octobre, p. 1082.

Trombes. — Expériences de M. G. Planté, livr. 410, février, p. 191.

Trombes. — Réponse de M. Faye à une critique de M. le docteur Boué, livr. 420, décembre, p. 1262.

Tungstates de soude et de potasse. — Action qu'exercent sur eux les acides organiques, par Jules Lefort, livr. 415, juillet, p. 730.

Tunnel du mont Saint-Gothard. — Lettre de M. Colladon sur ses travaux de percement, livr. 411, mars, p. 282.

U

Urine normale des nouveau-nés. — Application à la physiologie et à la clinique, par MM. Parrot et Robin, livr. 410, février, p. 187.

V

Vanadium. — Son emploi industriel dans la fabrication du noir d'aniline, par G. Witz, livr. 417, p. 962.

Vanilline. — Nouvelle méthode de dosage de la vanilline dans la vanille, par MM. Ferdinand Tiemann et With Haarmann, livr. 409, janvier, p. 61.

Vanilline. — Sur une méthode synthétique de préparation de la vanilline, et quelques combinaisons que l'on peut préparer par réduction de cette dernière (hydrovanilline) et alcool vanillitique, par Ferdinand Tiemann, livr. 409, janvier, p. 65.

Vanilline. — Sur les combinaisons appartenant à la série du coniféryle et de la vanilline, par M. Ferd. Tiemann, livr. 418, octobre, p. 1059.

Ventilateur pour appartements, mines, etc., par E. Wery, livr. 420, décembre, p. 1266.

Végétation du maïs commencée dans une atmosphère exempte d'acide carbonique, par M. Boussingault, livr. 413, mai, p. 524. — Observations de M. Pasteur sur le même sujet, p. 524.

Végétation des plantes dépourvues de chlorophylle, par M. Boussingault, livr. 414, juin, p. 627. — Discussion à ce sujet, p. 627 et 628.

Végétation. — Recherches par Boussingault (suite), livr. 415, juillet, p. 728.

Verre trempé. — Analyse des communications et conférence de MM. Perry, F. Nursey, de Luynes, Feil, etc., livr. 414, juin, p. 531.

Verre. — Sur la théorie de l'affinage du verre, par Edm. Fremy, livr. 409, janvier, p. 89.

Vidanges. — La question des vidanges au conseil municipal de Paris. Rapport de M. Lauth et contre-rapport de M. Bilange. Analyse par M. Stupuy, livr. 419, novembre, p. 1190.

Vignes américaines attaquées par le phylloxera, par M. J.-B. Schnetzler, livr. 418, octobre, p. 1081.

Vignes phylloxérées. — Application directe du sulfure de carbone, par MM. Alliès et Rohart, livr. 414, juin, p. 633 et 634.

Vignes phylloxérées. — Traitement par la chaux, par Th. Pignède, livr. 419, novembre, p. 1153.

Vins colorés artificiellement. — Moyen de les reconnaître, par M. L. Lamatina, livr. 418, octobre, p. 1082.

Vitesse des étoiles, par Radau, livr. 409, janvier, p. 57.

TABLE DES NOMS D'AUTEURS PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

A

Abadie (J.-E.). — Réclamation de priorité contre M. Girouard, concernant le mécanisme d'une lampe électrique, livr. 412, avril, p. 423.

Abbadie (D'). — Propose d'établir des observations dans la Haute-Égypte, livr. 416, août, p. 848. — Son rapport sur les travaux de Francis Garnier, livr. 420, décembre, p. 1263.

Alison. — Action favorable de l'atropine contre l'empoisonnement par la fausse oronge, livr. 413, mai, p. 516.

Alland. — De la teinture en noir d'aniline. — Rectification à une Note de M. Grawitz, livr. 419, novembre, p. 1198.

Allibert. — Résultats obtenus par le traitement des vignes phylloxérées au moyen des sulfocarbonates et du pal distributeur, livr. 418, octobre, p. 1079.

Alliès. — Sur un procédé d'application directe du sulfure de carbone, livr. 412, avril, p. 426; livr. 414, juin, p. 633; livr. 416, août, p. 849.

Andral. — Sa mort. — Notice nécrologique, livr. 412, avril, p. 417.

Anduze. — Sur les triturateurs et concasseurs de son système de broyage et pulvérisation. — Note communiquée par M. Resal, livr. 411, juin, p. 629.

Angot (A.). — Sur les images photographiques obtenues au foyer de lunettes astronomiques, livr. 415, juillet, p. 730.

B

Bach (D'). — Soufflerie à eau, livr. 409, janvier, p. 49. — Pissette à jet continu, p. 44.

Baër. — Son élection comme associé étranger en remplacement de feu Wheatstone, livr. 414, juin, p. 629.

Baëyer (Adolphe). — Recherches sur les produits de substitution nitrosés des combinaisons aromatiques, livr. 409, janvier, p. 37.

Balland. — De l'influence des feuilles et des rameaux floraux sur la nature et la quantité de sucre contenu dans la hampe de l'agave, livr. 420, décembre, p. 1270.

Balard. — Sa mort. — Notice nécrologique, livr. 413, mai, p. 521.

Balbiani. — Sur l'éclosion prochaine des œufs d'hiver du phylloxera, livr. 413, mai, p. 516. — Son éclosion surprise, p. 525.

Barral et **Salvetat.** — Sur la destruction de la matière végétale mélangée à la laine, livr. 409, janvier, p. 90.

Barth et **Senhofer.** — Sur l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'acide sulfobenzolique et sur un nouvel acide bisulfobenzolique, livr. 411, mars, p. 299. — Sur la dibenzamide, livr. 420, décembre, p. 1250.

Bastian (D'). — De l'influence des forces physiques et chimiques sur les phénomènes de fermentation, livr. 416, août, p. 863. — Réponse à M. Pasteur sur la fermentation de l'urine, livr. 417, septembre, p. 964; livr. 418, octobre, p. 1080.

Bavory. — Anguillule stercorale, livr. 419, novembre, p. 1159.

Béchamp. — Sur la théorie physiologique de la fermentation et sur l'origine des Zimases, livr. 417, septembre, p. 959. — Sur les microzimas vésicaux, comme cause de la fermentation ammoniacale de l'urine, livr. 417, septembre, p. 957.

Becquerel (Edmond). — Sur une communication de M. Cros sur la reproduction photographique des couleurs des objets, livr. 416, août, p. 856.

Bedoin. — Sur les propriétés antiseptiques du borax, livr. 415, juillet, p. 729.

Belgrand. — Perturbations atmosphériques de la saison chaude de l'année 1875, livr. 409, janvier, p. 84-87. — Sur la crue de la Seine de février-mars 1876, livr. 412, avril, p. 425. — Sur le débit de la Seine et sur la crue des 17-18 mars 1876, livr. 413, mai, p. 515. — Crue de la Seine et moyens de préserver Paris des débordements du fleuve, livr. 414, juin, p. 637.

Benedikt (Rudolphe). — Sur la phloréine, l'hématéine et la brésiléine, livr. 420, décembre, p. 1246.

Benzon (Alfred). — La cryolithe du Groënland et l'industrie dont elle est l'objet, livr. 418, octobre, p. 1030.

Bernard (Claude). — Réponse aux notes de M. Duchartre et de M. Violette, à propos de l'effeuillement des betteraves, livr. 409, janvier, p. 82. — Remarques critiques sur les théories de la formation des matières saccharoïdes dans les végétaux et en particulier dans la betterave, livr. 410, février, p. 171. — Critique expérimentale sur la formation du sucre dans le sang, livr. 413, mai, p. 523. — Sur la glycémie. Dosage du sucre dans

le sang, livr. 416, août, p. 848-850; livr, 418, octobre, p. 1075.

Bert (Paul). — Prix biennal de 20,000 francs pour l'ensemble de ses recherches sur l'influence que les modifications dans la pression barométrique exercent sur les phénomènes de la vie, livr. 410, février, p. 180. — Sur le mécanisme et les causes de changement de couleur chez le caméléon, livr. 409, janvier, p. 78.

Berthelot. — Action de la chaleur sur l'aldéhyde ordinaire, livr. 410, février, p. 208. — Rapporteur sur un mémoire de Bourgoin sur la série succinique, livr. 413, mai, p. 518. — Nouvelles recherches sur les carbures pyrogénés et sur la composition du gaz de l'éclairage, livr. 414, juin, p. 625-627. — Sur la formation thermique de l'ozone, livr. 415, juillet, p. 738. — Sur l'absorption de l'azote libre par les matières organiques à la température ordinaire. — *Idem*, p. 738. — *Idem*, livr. 419, novembre, p. 1157.

Bertrand (A.). — Sur la préparation de l'acide brombydrique gazeux, livr. 410, février, p. 187.

Biedermann (Rud.). — Progrès accomplis dans les produits chimiques suivants : Baryum, — Strontium, — Calcium, — Magnésium, livr. 413, mai, p. 467. — Aluminium et ses composés, livr. 413, août, p. 794, et livr. 417, septembre, p. 909. — Carbone-graphite, livr. 418, octobre, p. 1025

Bilange. — Son rapport sur la voirie de Bondy, en réponse à celui de M. Lauth, livr. 419, p. 1194.

Blanchard. — Nouvelle opposition au rapport de M. Bouley, sur la prohibition en Algérie des plants d'arbres fruitiers et autres, livr. 410, février, p. 171. — Reproduction de l'amblystome, livr. 413, mai, p. 518.

Blanchard (Emile). — Sur une expérience devant être exécutée en vue de la destruction du phylloxera, livr. 420, décembre, p. 1267.

Blondeau (Charles). — De la fermentation alcoolique, livr. 410, février, p. 137, et livr. 414, juin, p. 540. — Fermentation acétique, lactique, butyrique, livr. 416, août, p. 835. — Quelques observations au sujet du dernier ouvrage de M. Pasteur sur la fermentation et la fabrication de la bière, livr. 418, octobre, p. 993.

Boeck. — Son ouvrage sur la syphilis, livr. 418, octobre, p. 1080.

Boillot. — Action de l'ozone sur les substances animales, livr. 410, février, p. 173. Sur la production des effluves électriques, livr. 417, septembre, p. 958.

Borchardt. — Son élection très-disputée comme correspondant dans la section de géométrie et motifs de l'opposition qu'elle a rencontrée, livr. 413, mai, p. 522.

Boué (Dr). — Sa critique sur la théorie des trombes de M. Faye et réponse de ce dernier, livr. 420, décembre, p. 1262.

Bouley. — Son rapport sur l'importation des plants d'arbres fruitiers venant de France en Algérie, livr. 409, janvier, p. 90.

Bouilhon. — Recherche de la fuchine dans le vin, livr. 420, décembre, p. 1268.

Bouillaud (Dr). — Nouveau cas d'asphyxie ou de perte de la parole, livr. 411, mars, p. 276. — Son intervention dans la question du traitement de la vigne pour la préserver du phylloxera, livr. 420, décembre, p. 1267 et 1269.

Bouquet de La Grye. — Mission de l'île Campbell sur la chloruration de l'eau de la mer, livr. 410, février, p. 171.

Bourgoin. — Ses recherches sur la série succinique. — Rapport de M. Berthelot, livr. 413, mai, p. 518.

Boussingault. — Sur l'influence que la terre végétale exerce sur la nitrification, livr. 412, avril, p. 19 — Dosages des nitrates et de l'ammoniaque dans l'eau de Seine pendant la crue du 17-18 mars 1876, livr. 413, mai, p. 514. — Végétation du maïs commencée dans une atmosphère exempte d'acide carbonique, livr. 413, mai, p. 524. — Observations sur une communication de M. Schlæsing, sur les échanges d'ammoniaque entre les eaux naturelles et l'atmosphère, livr. 413, mai, p. 526. — Sur la végétation des plantes dépourvues de chlorophyle, livr. 414, juin, p. 627. — Discussion à ce sujet, p. 627 et 628.

Boutin aîné. — Analyses comparatives sur diverses variétés de cépages américains résistants et non résistants, livr. 419, novembre, p. 1161. — Sur l'emploi des sulfocarbonates contre le phylloxera, livr. 420, décembre, p. 1264.

Boutmy et **L. Faucher.** — Préparation industrielle de la glycérine, livr. 420, décembre p. 1264.

Brame (Charles). — Recherche chimico-légale de l'arsenic, livr. 414, juin, p. 630.

Brefeld et **Traube.** — Leur brochure sur les fermentations, communiquée par M. Pasteur, et substance de ce qu'elle relate, livr. 414, juin, p. 635.

Brongniart (Adolphe). — Sa mort. — Notice nécrologique, livr. 412, avril, p. 418.

Brunner (H.). — Moyen de déceler la présence de l'acide picrique dans la bière, livr. 410, février, p. 137.

Buchwalder (Ed.). — Conseille l'arrachement contre le phylloxera, livr. 420, décembre, p. 1270.

Buignet. — Son traité sur les manipulations de physique, livr. 419, novembre, p. 1162.

Bureau et **Poisson.** — Sur une roche d'origine végétale, livr. 417, septembre, p. 954.

Burstynn. — Recherche de l'essence de térébenthine ou de romarin dans les huiles à graisser les machines et dosage de la quantité d'acide contenue dans les huiles grasses, livr. 410, février, p. 134 et 135.

Byasson. — Sur l'origine du pétrole, livr. 418, octobre, p. 1077.

C

Cahours et **Demarçay.** — Sur l'action réciproque de l'acide oxalique et des alcools mono-atomiques, livr. 419, novembre, p. 1159.

Cailletet (L.). — Sur la nature des substances minérales assimilées par les champignons, livr. 415, juillet, p. 733.

Capellini. — Ossements de cétacés portant des empreintes, livr. 411, mars, p. 284.

Carnot (A.). — Sur de nouveaux sels de bismuth et leur emploi à la recherche de la potasse, livr. 417, septembre, p. 961 et 964.

Carvalho. — Appareil ozonogène pour l'assainissement des appartements et protestation à se sujet de M. Paul Thenard, livr. 410, fevrier, p. 189.

Champion et **Pellet.** — Influence de l'effeuillage sur le poids et la richesse saccharine des betteraves, livr. 409, janvier, p. 92. — Influence de l'amorce sur le coton-poudre comprimé, livr. 410, février, p. 193 — Dosage de l'azote dans les substances organiques. Composition de divers cotons-poudres, livr. 420, décembre, p. 1272.

Charavay. — Hommage de pièces autographes de membres de l'Académie, livr. 412, avril, p. 427.

Chateau (Théodore). — Étude historique et chimique pour servir à l'histoire de la fabrication du rouge turc ou d'Andrinople et à la théorie de cette teinture. Dans tous les numéros de l'année excepté ceux de juillet, novembre et décembre.

Chauveau. — Prix Lacaze de physiologie d'une valeur de 10,000 francs, livr. 410, février, p. 180.

Chatin. — Des causes d'insuccès dans la recherche de minimes quantités d'iode et procédé pour le reconnaître, livr. 410, février, p. 189.

Champouillon. — Sur les propriétés des huîtres dites portugaises. — Leur analyse, livr. 414, p. 638.

Cheron. — Sa réclamation de priorité contre M. E. Curie, pour le pansement des plaies par l'acide picrique, livr. 420, décembre, p. 1270.

Chevreul. — Sur un bois pétrifié par le sous-carbonate de chaux et sur la pétrification, livr. 409, janvier, p. 83, — Sur l'affinité capillaire, livr. 419, novembre, p. 1157. — Banquet offert par ses confrères de l'Institut, livr. 420, décembre, p. 1294.

Christofle et **H. Bouilhet.** — Sur le nickel métallique extrait des minerais de la Nouvelle-Calédonie, livr. 416, août, p. 860.

Colombo et **Spica.** — Sur quelques dérivés alphatoluiques, livr. 409, janvier, p. 94.

Colladon. — Sur les travaux de percement du tunnel du mont Saint-Gothard, livr. 411, mars, p. 282 et 286. — Son élection comme correspondant de la section de mécanique, livr. 414, juin, p. 637.

Clocz. — Sur l'huile d'*Elæcocca* et sur sa modification solide produite par l'action de la lumière, livr. 412, avril, p. 422.

Commaille. — Analyse chimique et examen histologique de liquides et organes avant et après la mort, livr. 414, avril, p. 375. — Recherches sur la fermentation visqueuse, livr. 413, mai, p. 435; livr. 415, juillet, p. 673; livr. 416, août, p. 722. — Étude sur le café, livr. 416, août, p. 779. — Analyse bibliographique de l'*Annuaire de Pharmacie* du docteur Mehu, livr. 414, juin, p. 639.

Coquillion. — Limite à l'explosion du grisou, livr. 419, novembre, p. 1160.

Corenwinder. — Sur les inconvénients de l'effeuillage des betteraves, livr. 409, janvier. p. 86. — Recherches chimiques sur la végétation, livr. 415, juillet, p. 728.

Cousté. — Sur l'emploi du chlorure de calcium dans l'arrosage des chaussées, promenades et jardins publics, livr. 417, septembre, p. 965.

Crolas et **F. Jobart.** — Application directe du sulfure de carbone dans le traitement des vignes phylloxérées, livr. 412, avril, p. 427.

Crookes (W.). — Note sur les expériences qui se font sur son radiomètre et réclamation de priorité pour la plupart d'entre elles, livr. 418, octobre, p. 1083.

Cros (Ch.). — Procédés d'enregistrement et de reproduction des couleurs, des formes et des mouvements, par la photographie, livr. 416, août, p. 856.

D

Damoiseau (A.). — Sur une nouvelle méthode de substitution du chlore et du brôme dans les composés organiques, livr. 416, août, p. 860.

Damour. — Analyse d'un albâtre du Mexique, livr. 414, juin, p. 636.

Daubrée. — Exemples de formation contemporaine de la pyrite de fer, dans les sources thermales et dans l'eau de mer, livr. 409, janvier, p. 75. — Sur un silicate alumineux hydraté, déposé par la source thermale de Saint-Honoré (Nièvre) depuis l'époque romaine, livr. 418, octobre, p. 1075.

Demarcay. — Réclamation contre M. Fitting au sujet de son travail sur l'acide angélique, livr. 420, décembre, p. 1270.

Denayrouse. — Sur une nouvelle lampe électrique, livr. 420, décembre, p. 1265.

Debray (H.). — Sur la présence du sélénium dans l'argent d'affinage et son action funeste dans les alliages, livr. 415, p. 727. — Sur la dissociation de la vapeur de calomel, livr. 417, septembre, p. 963.

Delaire. — Sa lettre à M. Émile Kopp, livr. 411, mars, p. 320.

Dechen (Von) et **H. Wichelhaus.** — Action de l'aniline sur la nitrobenzine, livr. 412, avril, p. 364.

Descloizeaux. — Son élection comme professeur de minéralogie au muséum, livr. 412, avril, p. 425. — Son mémoire sur le microcline, livr. 420, décembre, 1269.

Denayrouse. — Prix Montyon des arts insalubres pour son appareil. L'*aérophore*, livr. 410, février, p. 176.

Ditte. — Action des hydracides sur l'acide sélénieux, livr. 416, août, p. 860.

Dolfus. — Sa lettre de remerciements à l'Académie au nom de la Société industrielle de Mulhouse, livr. 415, juillet, p. 737.

Domeyko. — Daubréite (oxychlorure de bismuth). Espèce minérale nouvelle, livr. 414, juin, p. 627. — Examen des minéraux du Chili, livr. 418, octobre, p. 1078.

Duchartre. — Sur le mécanisme de production du sucre dans la betterave et discussion à ce sujet, livr. 409, janvier, p. 85.

Duchemin (Émile). — Nouveaux documents relatifs à sa boussole circulaire, livr. 411, mars, p. 279 et 284. — Nouveaux rapports, livr. 419, novembre, p. 1150. — Conservation de certaines eaux minérales par l'acide carbonique, p. 1155. — Nouveaux rapports sur sa boussole à aimants circulaires, livr. 420, décembre, p. 1257-1265.

Dumas. — Rapport sur les mémoires présentés par les délégués de l'Académie à la Commission du Phylloxera, livr. 409, janvier, p. 76. — Extrait d'un passage de son discours à l'Académie française, livr. 415, juillet, p. 737.

Durand (Louis). — Les matières colorantes dérivées de la résorcine. — Préparation de la résorcine. — Préparation de l'acide phtalique. — Préparation de la fluorescine. — Primerose, livr. 415, juillet, p. 696.

Durin. — Fermentation cellulosique du sucre de canne, livr. 416, août, p. 862.

Duval (J.). — Sur un acide nouveau préexistant dans le lait de jument (*l'acide équinique*), livr. 412, avril, p. 418.

E

Edwards (Alphonse-Milne). — Son élection comme professeur de zoologie au Muséum, livr. 412, avril, p. 425.

Ehrenberg. — Sa mort. — Notice nécrologique, livr. 417, septembre, p. 958.

Eitner (Guillaume). — Emploi du sulfure de sodium dans le tannage, livr. 413, mai, p. 450.

Erlenmeyer. — Sur la formation de la vanilline au moyen de l'eugénol, livr. 418, octobre, p. 1059.

Exposants à Vienne par catégories d'États, livr. 409, janvier, p. 22 à 28.

F

Faure. — Efficacité des iodures contre l'intoxication saturnine, livr. 420, décembre, p. 1268.

Faure et **Kessler.** — Leur appareil pour concentrer l'acide sulfurique, livr. 412, avril, p. 429.

Fauvel (Dr). — Son traité pratique des maladies du larynx, livr. 414, juin, p. 634.

Favé (L.). — Sur l'action de la chaleur dans l'aimantation, livr. 411, mars, p. 279.

Favre. — Considérations pratiques sur la fabrication industrielle de l'acide sulfurique et du chlorure de chaux, dans le midi de la France, livr. 411, mars, p. 270 et 274. — Aperçu du titrage et de l'essai des sels de soude. — Epreuve de la soude brute, livr. 417, septembre, p. 970 et 972.

Favre (P.-A.). — Prix Lacaze de chimie, d'une valeur de 10,000 francs, livr. 410, février, p. 179.

Faye. — Sur le feu grisou, livr. 412, avril, p. 421. — Sur la trombe récente de Coinces, dans le Loiret, livr. 418, octobre, p. 1082. — Réponse à une critique du docteur Boué, sur sa théorie des trombes, livr. 420, décembre, p. 1262.

Feltz et **Ritter.** — Recherches expérimentales sur l'action de l'aniline introduite dans le sang et dans l'estomac, livr. 416, août, p. 856.

Ferdinand (Jean). — Sur un nouveau procédé de titrage des matières astringentes, livr. 414, juin, p. 630, et livr. 415, juillet, p. 740.

Ferrières. — Bolide observé à Saint-Germain-en-Laye, livr. 418, octobre, p. 1079.

Fischer (Otto.). — Action de l'acide nitreux sur l'acétaniline, livr. 417, septembre, p. 944.

Fischer (Émile et Otto). — Contributions à la connaissance de la rosaniline, livr. 419, novembre, p. 1147.

Fitz (Albert). — Sur la binitrosorésorcine, livr. 409, janvier, p. 42.

Fizeau. — Son opinion sur le radiomètre de M. W. Crookes, livr. 415, juillet, p. 734.

Fleury (L.). — Sur la formule de la cinchonidine, livr. 411, mars, p. 279.

Foord (Georges). — Sur une forme particulière de pissette, livr. 409, janvier, p. 44, et sur un flacon pour l'acide fluorhydrique, p. 44.

Forel. — Sur la formule des seiches, livr. 419, novembre, p. 1160.

Fouqué. — Rapport élogieux sur un de ses mémoires, livr. 420, décembre, p. 1269.

Frankland (Edward). — Les eaux potables. — Leur analyse. — Sur leur pureté suivant leur origine, leur purification, livr. 411, mars, p. 234.

Fremy (Edm.). — Sur la théorie de l'affinage du verre, livr. 409, janvier, p. 89. — Histoire et appréciation des prix décernés par l'Académie, livr. 410, février, p. 174. — Président sortant, rend compte des publications de l'Académie et des changements survenus dans le personnel de l'Académie, livr. 410, février, p. 183. — Sa brochure sur les ferments et appréciation, par Ch. Blondeau, livr. 412, avril, p. 428. — Sur un sulfate contenant un nouvel oxyde de manganèse, livr. 412, avril, p. 421. — Sur les sels formés par le peroxyde de manganèse, livr. 415, juillet, p. 734. — Sa réponse à M. Pasteur, p. 739. — Sur la génération intracellulaire du ferment alcoolique, livr. 417, septembre, p. 954.

Fremy et **Deherain.** — Recherches sur les betteraves à sucre (deuxième année d'expérimentation), livr. 414, juin, p. 628.

Friedet et **J. Guérin.** — Sur quelques combinaisons du titane, livr. 409, janvier, p. 76 et 422, et 630.

Fuchs (F.). — Sur le nitrosonaphtol, livr. 409, janvier, p. 40. — Sur le nitrosonaphtol, livr. 412, avril, p. 370.

Furstenau. — Fabrication de l'outremer, livr. 418, octobre, p. 1039.

G

Gachez. — Sur la distraction du Phylloxera par la culture intercalaire du maïs rouge, livr. 419, novembre, p. 1156.

Gannal. — Sa brochure sur la crémation, livr. 414, juin, p. 638.

Garnier. — Le minerai de nickel de la Nouvelle-Calédonie ou *garniérite*, livr. 416, août, p. 857.

Garnier (Francis). — Ses travaux scientifiques, rapport de M. d'Abbadie, livr. 420, décembre, p. 1263.

Gautier (Armand). — Décomposition des bicarbonates alcalins humides ou secs, sous l'influence de la chaleur, livr. 417, septembre, p. 958.

Gazan. — Sur la théorie des taches solaires et la constitution du soleil, livr. 419, novembre, p. 1156.

Gélis. — Emploi des sulfures alcalins dans le travail des peaux, livr. 415, juillet, p. 699.

Gerardin (A.). — Sur quelques propriétés physiques des eaux communes, livr. 415, juillet, p. 730.

Gernez. — Présenté en seconde ligne pour la chaire du Collége de France, livr. 417, septembre, p. 954.

Geyger (Adolphe). — Progrès accomplis sur la préparation de l'acide nitrique et des nitrates, livr. 414, juin, p. 554.

Giordano. — Du principe de la porosité des corps à la surface terrestre comme base de la chimie agraire, livr. 410, p. 204.

Girard (Aimé). — Sur la transformation du saccharose en sucre réducteur, pendant les opérations du raffinage, livr. 417, septembre, p. 954.

Girard (Charles). — Coloration des vins par les matières colorantes dérivées de la houille. Procédé d'analyse, livr. 420, décembre, p. 1274.

Girard (Jules). — D'une cause de l'altération spontanée de l'acide cyanhydrique et d'un cas nouveau de transformation totale de cet acide, livr. 417, septembre, p. 961.

Goppelsroeder. — Sur l'électrolyse des corps de la série aromatique, livr. 409, janvier, p. 78. — Sur le noir d'aniline électrolytique, livr. 412, avril, p. 363. — Notice nécrologique sur Émile Kopp.

Gournerie (De la). — Sur une proposition de Bouguer en faveur de la navigation, livr. 412, avril, p. 419.

Govi. — Cause des mouvements du radiomètre, livr. 416, août, p. 851-860. — Sur l'invention du briquet pneumatique, livr. 418, octobre, p. 1082.

Grawitz. — Son brevet sur le noir d'aniline, livr. 418, octobre, p. 1085.

Grimaux. — Prix Jecker, pour ses travaux de chimie organique, livr. 410, février, p. 178.

Græbe et **Caro.** — Sur l'acide rosolique, livr. 419, novembre p. 1140.

Grüner. — Analyse des fumées blanches d'un haut-fourneau, livr. 412, avril, p. 424.

Gscheidlen (Richard). — Tube pour mélange des liquides en l'absence de l'air, livr. 409, janvier, p. 48.

Gundelach (E.). — Sur un quino-acétate de calcium, livr. 415, juillet, p. 736.

Gueyraud. — Emploi d'un pal distributeur pour amener les sulfo-carbonates sur les racines des vignes, livr. 418, octobre, p. 1076.

Guignet et **Oxorio** de **Ameida.** — Sur un fer météorique, très-riche en nickel, livr. 420, décembre, p. 1270.

Guillemare. — Éclairage à l'aide de produits extraits des arbres résineux, livr. 419, novembre, p. 1152.

Guyard (Antony). — Des progrès récents dans l'obtention du noir d'aniline, livr. 412, avril, p. 355.

H

Hartzen (F.-A. de). — Sur l'Eucalyptus globulus, livr. 410, février, p. 172.

Hasenclever. — Progrès dans la fabrication de l'acide sulfurique, livr. 411, mars, p. 242.

Héna (J.-T.). — Sur les schistes carburés des Côtes-du Nord, livr. 419, novembre, p. 1155.

Herland. — Procédé pour la fabrication de la soude de varech par lessivage endosmotique, livr. 416, août, p. 854.

Hétet. — Sur un procédé de purification des eaux des condenseurs à surface, livr. 409, janvier, p. 91.

Heyden (Frédér.). — L'acide salicylique et ses applications à la médecine, à l'industrie et à l'économie domestique, livr. 416, octobre, p. 1041.

Hind. — Sa lettre à M. Leverrier pour lui signaler l'observation de Stark du 9 octobre 1819, livr. 420, décembre, p. 1265.

Hofmann (W.). — Médaille Copley, décernée par la Société royale de Londres et analyse de ses principaux travaux chimiques, livr. 410, février, p. 191. — Rapports sur l'Exposition de Vienne faits sous sa direction, livr. 409, janvier. p. 28.

Hoffmann (Dr Reinhold). — Les progrès accomplis dans la fabrication de l'outremer, livr. 420, décembre, p. 1241.

Houzeau. — Sur l'emploi du chlorure de calcium dans l'arrosage des chaussées, promenades et jardins publics, livr. 416, août, p. 855. — Sur la disparition de l'ammoniaque contenue dans les eaux, livr. 418, octobre, p. 1081.

Howard (David). — Sur l'aricine, livr. 409, janvier, p. 92.

Hufner (G.). — Procédé de préparation rapide de l'acide glycocholique, livr. 413, mai, p. 528.

Husson (Ch.) — Action de la fumée des fours à chaux sur les vignes, livr. 415, juillet, p. 734.

I

Ibanès (Le général). — Président du Comité international des poids et mesures. — Son discours à l'Académie où il assiste avec plusieurs autres membres délégués, livr. 414, juin, p. 635.

J

Jacquemin (E.). — Recherche de la fuchsine dans les vins, livr. 416, août, p. 861. — Réaction nouvelle de l'aniline. Rhodéine, livr. 417, septembre, p. 956.

Jaeger (C.). — Sur le nitrosophénol, livr. 412, avril, p. 368. — Sur l'azophénol, p. 374.

Janssen. — Présentation de photographies solaires de grandes dimensions, livr. 416, août, p. 848. — Sur les passages des corps hypothétiques intra-mercuriels, livr. 419, novembre, p. 1165. — Envoi du Japon d'objets d'histoire naturelle, livr. 409, janvier, p. 76.

Jaubert (J.-B.). — Sur le mode d'emploi des sulfo-carbonates, livr. 416, août, p. 858.

Jean (Ferdinand). — Sur un nouveau procédé de titrage des matières astringentes, livr. 415, juillet, p. 740.

Jeannel. — Son formulaire officinal et magistral international, livr. 414, juin, p. 640. — Influence des vibrations sonores sur le radiomètre de Crookes, livr. 418, octobre, p. 1078.

Johnson (S.-W.). — Sur le dosage de l'azote, livr. 410, février, p. 130.

Joly (A.). — Sur les azotures et les carbures de niobium et de tantale, livr. 415, juillet, p. 732.

Joubert J. et Ch. **Chamberland.** — Sur la fermentation des fruits plongés dans l'acide carbonique, livr. 417, septembre, p. 963.

Joulie. — Influence des divers éléments des engrais sur le développement de la betterave et sur la richesse saccharine, livr. 411, mars, p. 281. — Son traité sur la culture de la vigne et sur les falsifications des engrais en général, livr. 411, mars, p. 282, et juillet, p. 752.

K

Kern (Serge). — Sur la préparation du baryum, livr. 413, mai, p. 527.

Kimich (C.). — Action des amines aromatiques sur le nitrosophénol et la nitrosodiméthylaniline, livr. 412, avril, p. 372.

Kingzett (Charles). — Sur la formation de l'ozone dans l'oxydation des huiles essentielles (troisième partie), livr. 410, février, p. 197. — Des rapports de la chimie avec la physiologie et la pathologie considérés au point de vue du cerveau et des différents produits trouvés dans cet organe, d'après les grands travaux du docteur Thudicum, livr. 417, septembre, p. 867. — La chimie du diabète miellé, livr. 417, septembre, p. 880. — Action de l'alcool sur le cerveau, livr. 420, décembre, p. 1284. — Sur un alcaloïde extrait du jaborandi, p. 1290.

Krafft et **Becker.** — Sur la décomposition du tétrachlorure de naphtaline, livr. 420, décembre, p. 1250.

Knapp (Frédérick). — Derniers progrès sur les mortiers et ciments, livr. 415, juillet, p. 706.

Kolbe (H.) — Indications chimiques relatives aux applications de l'acide salicylique, livr. 417, p. 902.

Komz (G.-A. Dr). — Sur une nouvelle burette, livr. 409, janvier, p. 45.

Kopp (Adolphe). — Sur la nytrodiéthylaniline, livr. 409, janvier. p. 39.

Kopp (Émile). — Dosage du chlore, du brôme et de l'iode dans les composés organiques, livr. 410, février, p. 134. — Sa mort et détails sur ses funérailles, livr. 409, janvier, p. 95. — Notice nécrologique, livr. 415, juillet, p. 748.

Kunckel. — Grand prix des sciences physiques pour ses études sur les changements qui s'opèrent dans les organes diptères du genre volucelle, livr. 410, février, p. 175.

Kurtz (Charles). — La fabrication de l'acide borique en Toscane, livr. 420, décembre, p. 1236.

L

Lauréats de l'Académie des sciences. — Livr. 410, février, p. 182.

Lagrange (P.). — Action des sels minéraux sur la cristallisation du sucre et détermination de leur coëfficient, livr. 410, février, p. 172.

Laharpe et **Van Dorp.** — Sur l'action de l'oxyde de plomb sur le fluorène, livr. 409, janvier, p. 43.

Lamattina (L.). — Procédé pour reconnaître les vins artificiellement colorés, livr. 418, octobre, p. 1082.

Landrin (Ed.). — Le poivre et ses principales falsifications, livr. 417, septembre p. 883.

Lauth (Ch.). — Sur une nouvelle classe de matières colorantes, livr. 416, août, p. 833. — Son rapport au Conseil municipal sur l'exploitation de la voirie de Bondy, livr. 419, novembre, p. 1199.

Lawrence Smith. — Sur les composés du carbone dans les météorites, livr. 414, juin, p. 633.

Le Coq de Boisbaudran. — Sur quelques propriétés du gallium, livr. 409, janvier, p. 88. — Nouvelles recherches sur le gallium, livr. 414, juin, p. 632. — Extraction du gallium de ses minerais, livr. 411, juin, p. 637. — Observation sur la dernière communication de M. Lockyer sur les raies du calcium, livr. 415, juillet, p. 735. — Sur les propriétés physiques du gallium, livr. 419, novembre, p. 1154 et 1156.

Le Verrier. — Ses recherches astronomiques et sa profession de foi spiritualiste, livr. 415, juillet, p. 737. — Sur les planètes intra-mercurielles, livr. 418, octobre, p. 1082, et livr. 419, novembre, p. 1163.

Le Dieu. — Expériences nouvelles sur le radiomètre de Crookes, livr. 416, août, p. 848 et 853.

Lefort (Jules). — Action des acides organiques sur les tungstates de soude et de potasse, livr. 415, juillet, p. 730.

Leymerie. — Sur l'existence du mercure dans les Cévennes, livr. 416, août, p. 851.

Lesseps. — Rapport sommaire des travaux du capitaine E. Roudaire, livr. 413, août, p. 862.

Liebermann. — Sur l'orcéine, livr. 412, avril, p. 368.

Lichtenstein. — Sur l'invasion du Phylloxera ailé qui a eu lieu à Mancey, livr. 418, octobre, p. 1079, et livr. 419, novembre, p. 1156.

Liais (Ém.). — Sur des astéroïdes observés de jour à l'observatoire impérial de Rio-Janeiro, livr. 414, juin, p. 638.

Lockyer. — Sur de nouvelles raies du calcium, livr. 413, mai, p. 515.

Loiseau (D). — Sur une nouvelle substance organique cristallisée, *le raffinose*, livr. 414, juin, p. 634.

Lortet. — Sur un poisson du lac de Tibériade qui incube ses œufs dans la cavité buccale, livr. 409, janvier, p. 91.

Luca (S. de). — Sur le plomb contenu dans certaines pointes de platine employées dans les paratonnerres, livr. 415, juillet, p. 731. — Sur la fermentation alcoolique et acétique des fruits, livr. 418, octobre, p. 1081.

Lucan. — Procédé employé au Congo pour prendre les serpents, livr. 419, novembre, p. 1155.

Lussy (Robert). — Sur un outremer d'une nuance purement violette, livr. 409, janvier, p. 49.

Luys. — Le Cerveau et ses fonctions. — Analyse critique de son livre par M. J. Stupuy, livr. 419, p. 1174.

M

Madamet. — Prix Plumey. Mécanique, livr. 410, février, p. 177.

Magnat. — Sur les moyens employés pour l'éducation et l'instruction des sourds-muets par la méthode d'articulation, livr. 413, mai, p. 517.

Marchand (Eugène). — Analyse critique de sa brochure sur la force chimique de la lumière du soleil, la mesure de sa puissance et la détermination des éléments qu'elle caractérise, par R. Radau, livr. 418, octobre, p. 979.

Marès. — Résultats obtenus dans le traitement par les sulfo-carbonates des vignes phylloxérées, livr. 418, octobre, p. 1075.

Marion. — Sur l'emploi direct du sulfure de carbone contre le Phylloxera, livr. 416, août, p. 840. — Expériences relatives à la destruction du Phylloxera par les sulfocarbonates et les polysulfures, livr. 416, août, p. 859.

Mascart. — Prix Lacaze, de physique, d'une valeur de 10,000 francs, livr. 410, février, p. 179.

Manetti (Luigi) et Giovani **Muso.** — L'acide salicylique dans l'industrie de la laiterie, livr. 416, août, p. 755.

Masse et **Porquier.** — Sur la ladrerie du bœuf par le tænia inerme de l'homme, livr. 417, septembre, p. 957.

Mathey (Alfred). — Impuissance des sulfocarbonates contre le Phylloxera, livr. 415, juillet, p. 704.

Maumené. — Nouvelle méthode d'alcoométrie par distillation des spiritueux alcalinisés, livr. 416, août, p. 860. — Sur les éléments du sucre inverti et leur présence dans les sucres commerciaux, livr. 411, mars, p. 284.

Mebus. — Analyse des mélanges de mono et de bicarbonates, livr. 410, février, p. 131.

Meer-Ter (Edmond). — Sur le nitrosophénol, livr. 409, janvier, p. 40.

Meidenger. — Les progrès réalisés dans la production artificielle du froid et de la glace. — Froid par dissolution. — Froid par évaporation spontanée. — Froid par dilatation des gaz. — Conservation de la glace, livr. 410, février, p. 99.

Meissonnier. — Existence en Espagne d'un gisement de minerais de nickel analogues à ceux de la Nouvelle-Calédonie, livr. 417, septembre, p. 956.

Melsens. — Sur les réactions du chlore sous l'influence du charbon poreux, livr. 416, août, p. 863.

Mendeleef. — Remarques à propos de la découverte du gallium. livr, 409, janvier, p. 81.

Mercadnte. — Sur la formation du sucre dans les fruits, livr. 410, février, p. 201.

Meunier (Stanislas). — Faits pour servir à l'histoire des puits naturels, livr. 416, août p. 863. — Expériences et observations sur les roches vitreuses, livr. 419, novembre, p. 1154.

Michel (Francisque). — Sur les fraudes que l'on rencontre dans les pointes des paratonnerres, livr. 415, juillet, p. 736. — Sur les inconvénients que présente l'emploi d'un câble en fils de cuivre comme conducteur de paratonnerre, livr. 415, juillet, p. 739.

Milius (Alphonse). — Mélange à base de cyanure de potassium contre le Phylloxera, livr. 415, juillet, p. 731.

Minich (Dr). — Sur la cure antiseptique des plaies et sur un nouveau mode de pansement au moyen du sulfite de soude, livr. 417, septembre, p. 959.

Moigno. — Sa mise à l'*index*, livr. 410, février, p. 171. — Le miracle de Josué, livr. 412, avril, p. 424.

Monier (Émile). — Eau de la vanne et eaux distillées; essais du sel de saumure, livr. 409, janvier, p. 79. — Sur un nouveau procédé pour préparer les mèches à briquet, sans substances vénéneuses, livr. 417, septembre, p. 964.

Moncel (Du). — Sur les transmissions électriques sans fils conducteurs, livr. 414, juin, p. 636.

Mosso. — Sur une nouvelle méthode pour écrire les mouvements des vaisseaux sanguins de l'homme, livr. 411, mars, p. 280.

Morin (Le général) et **Berthelot.** — Rapport sur un mémoire publié par le capitaine Noble et par M. Abel, sur la basilique intérieure des bouches à feu et relatif aux réactions chimiques auxquelles donne naissance l'explosion de la poudre, livr. 412, avril, p. 419.

Morton (Henri). — Sur un perfectionnement du bec à gaz de Bunsen, livr. 409, janvier, p. 48.

Mouchez (Le capitaine). — Son prochain départ pour la côte septentrionale de l'Afrique, livr. 410, février, p. 188. — Exploration de toute la côte qui forme le golfe des Deux-Syrtes, livr. 419, novembre, p. 161.

Mouchot. — Sur l'application industrielle de la chaleur solaire, livr. 419, novembre, p. 1156.

Mouillefert. — Etat actuel des vignes soumises au traitement du sulfo-carbonate de potassium, livr. 416, août, p. 858. — Résultats obtenus à Cognac avec les sulfo-carbonates de sodium et de baryum appliqués aux vignes phylloxérées, livr. 417, septembre, p. 955.

Muller-Pack (J.-J.). — Un procès en Amérique au sujet du noir d'aniline, livr. 418, octobre, p. 1084.

Muntz. — De l'influence de certains sels et de la chaux sur les observations saccharimétriques, livr. 415, juillet, p. 739.

Mylius (Ernst) de Ludwisgshafen. — Progrès accomplis. — Chlore, Brome, Iode, Fluor, livr. 410, février, p. 122, et livr. 411, mars, p. 228.

N

Neubauer. — Troisième mémoire sur l'action antifermentescible de l'acide salicylique sur les vins, livr. 417, septembre, p. 893.

Nietzki (R.). — Sur le noir d'aniline, livr. 417, septembre, p. 949. — Sur la préparation du thallium, livr. 419, novembre p. 1196. — Etude sur le noir d'aniline, livr. 420, décembre, p. 1252.

Nobel (Alfred). — Conférences sur les nouveaux agents explosifs, livr. 411, mars, p. 248.

Noelting. — Sur la constitution des dérivés de la benzine, livr. 416, août, p. 801. — Préparatioa de l'acide bromophénylène-disulfureux, p. 807. — Acide phénylène-disulfureux, p. 809. — Action de l'acide sulfurique sur le chlorure de bromosulfophényle, p. 811. — Volatilité des acides aromatiques, p. 819. — Constitution des acides sulfo-conjugués de la benzine, p. 821. — Synopsis des dérivés bisubstitués de la benzine, p. 823. — Régularités dans la substitution des dérivés de la benzine, p. 823. Revue des travaux étrangers. 1re revue, livr. 419, novembre, p. 1140. — 2e revue, livr. 420, décembre, p. 1246.

Normand (Dr). — Sur la maladie dite *diarrhée de Cochinchine.* Découverte d'un parasite, l'*angullula stercoralis.* Cause de cette diarrhée. Son traitement, livr. 407, septembre, p. 960.

O

Onimus (Dr). — Grand prix de médecine et de chirurgie pour les recherches sur l'application de l'électricité à la thérapeutique, livr. 410, février, p. 175. — Modification dans les piles électriques rendant leur construction plus facile et plus économique, livr. 415, juillet, p. 732.

Oppenheim (A.). — Progrès accomplis. — Les éléments de l'eau. — Oxygène. — Ozone. — Hydrogène. — Eau oxygénée, livr. 409, janvier, p. 28.

Oré (Dr). — De l'action qu'exercent les acides phosphoriques monohydraté et trihydraté sur la coagulation du sang, livr. 409, janvier, p. 81. — De l'influence de l'empoisonnement par l'agaric bulbeux sur la glycémie, livr. 420, décembre, p. 1266.

P

Papillon (Fernand). — Son ouvrage posthume sur l'histoire de la philosophie moderne dans ses rapports avec le développement des sciences de la nature, livr. 412, avril, p. 422.

Paquet. — Sur un nouveau densimètre, livr. 409, janvier, p. 46.

Parrot et **A. Robin.** — Études pratiques sur l'urine normale des nouveau-nés. Application à la physiologie et à la clinique, livr. 400, février, p. 188.

Pasteur. — Sa lettre à Tyndall sur ses expériences, sur les germes, livr. 411, mars, p. 296. — Conditions pour que la végétation ait lieu, livr. 413, mai, p. 524. — Sur le commerce d'exportation des graines de vers à soie et sur l'influence qu'a eue sur lui la méthode Pasteur, livr. 414, juin, p. 628. — De l'origine des ferments organisés, livr. 415, juillet, p. 738. — Note au sujet d'une communication de M. Sacc, sur la panification par le houblon livr. 416, août, p. 861. — Sa réponse au docteur Bastian, livr. 417, septembre, p. 953 et 964. — Sur la fermentation des fruits et sur la diffusion des germes des levûres alcooliques, livr. 417, septembre, p. 952. — Sur une communication de M. Durin, sur la fermentation cellulosique, p. 953. — Son traité sur la fermentation et la fabrication de la bière. Analyse critique par Ch. Blondeau, livr. 418, octobre, p. 993.

Peligot. — Son élection comme vice-président de l'Académie des sciences pour 1876, livr. 410, février, p. 183. — De l'action que l'acide borique et les borates exercent sur les végétaux, livr. 419, octobre, p. 1158.

Perrey, Nursey, De Luynes, Feil, etc. — Communications et conférences sur le verre trempé, livr. 414, juin, p. 531.

Perrier. — Son élection comme professeur de zoologie au muséum d'histoire naturelle, livr. 413, mai, p. 523.

Persoz (Jules). — Réclamation pour de fausses citations de M. Théod. Château, livr. 419, novembre, p. 1199.

Peters. — Observations sur plusieurs planètes, livr. 418, p. 1081.

Piccard (J.). — Sur la détermination du point de fusion, livr. 409, janvier, p. 46.

Pictet (R.). — Application de la théorie mécanique de la chaleur à l'étude des liquides volatils, livr. 411, mars, p. 277. — Machines à glace à acide sulfureux, livr. 415, juillet, p. 744.

Pierre (Isidore) et **Puchot** (Ed.). — Nouvel hydrate cristallisé d'acide chlorhydrique, livr. 410, février, p. 184.

Pierre (Isidore). — Sur la matière colorante des fruits du *machonia* et les caractères du vin qu'ils peuvent donner par la fermentation, livr. 409, janvier, p. 88.

Pignède (Th.). — Sur un mode de traitement des vignes phylloxérées, livr. 419, novembre, p. 1153.

Piorron de Mondésir. — Sur la composition de l'air atmosphérique, livr. 413, mai, p. 525.

Pisani (Félix). — Nouvelles analyses et déterminations de divers minéraux, livr. 416, août, p. 863. — Sur un sulfoantimoniure de plomb. — Analyse, livr. 419, novembre, p. 1162.

Pinchon (A.). — Aréomètre thermique à indications concordantes pour l'essai des huiles commerciales, livr. 417, septembre, p. 891.

Planté (G.). — Sur la foudre globulaire, livr. 417, septembre, p. 961. — Sur les trombes, livr. 410, février, p. 188.

Portès. — Sur l'existence de l'asparagine dans les amendes douces. Conséquences théoriques, livr. 420, décembre, p. 1270.

Pouchet (Georges). — Prix Serres de 3,000 francs, livr. 410, février, p. 177.

Pouchet (Gabriel). — Méthodes d'analyses industrielles. Dosage du tannin, livr. 419, novembre, p. 1130.

Polli et **Pietra-Santa**. — Documents concernant leurs travaux sur les maladies par ferment morbifique, livr. 418, octobre, p. 1077.

Prescot (Albert). — Solubilité des alcaloïdes à l'état cristallin, à l'état amorphe et à l'état naissant. Sa détermination par l'emploi de dissolvants lavés à l'eau, livr. 411, mars, p. 318.

Puchot (Édouard). — Observations sur l'iode réactif de l'amidon, livr. 417, septembre, p. 956.

Q

Quesneville (Georges). — Action de l'ammoniaque et des ammoniaques composées sur les chlorures phosphoplatineux et phosphoplatiniques, livr. 415, juillet, p. 659.

Quinquaud (Dr). — Sur la fonction analytique du foie. Dédoublement par hydratatation, livr. 420, décembre, p. 1254.

R

Rabs. — Nouveau chalumeau, livr. 409, janvier, p. 47.

Radau (R.). — Ses revues de physique et d'astronomie. — La constante de l'aberration. — Vitesses des étoiles. — Nébuleuses variables. — Lunette à niveau. — Longitudes en mer. — *La connaissance des temps*, livr. 409, janvier, p. 52. — Phénomènes produits par le concours de deux sous-diapason à son variable. — La dispersion anormale. — Rapports entre la lumière et l'électricité, livr. 412, avril, p. 323. — Le coëfficient de dilatation de l'air. — Les conductibilités électrique et calorifique. — Nouveaux pyromètres. — Nouveau spectrospope. — Mesure des indices de réfraction des liquides. — Valeur des métaux, livr. 415, juillet, p. 643. — Le soleil. — Analyse de l'ouvrage du Père Secchi, livr. 417, septembre, p. 973. — La force chimique de la lumière. Analyse du Mémoire de M. Eugène Marchand sur « la force chimique contenue dans la lumière du soleil. » — L'analyse spectrale. — La théorie des raies spectrales. — Une tache solaire, livr. 418, octobre, p. 993. — Les planètes intramercurielles, livr. 419, novembre, p. 1163.

Reboul. — Sur l'acide pyrotartrique normal, livr. 415, juillet, p. 733.

Reboux. — Étude sur l'ambre, livr. 416, août, p. 848.

Resal. — Sur les triturateurs et concasseurs du système Anduze, livr. 414, juin, p. 629. — Rapport sur un Mémoire de M. F. Lucas, livr. 416, août, p. 854.

Reverdin. — Ses comptes-rendus étrangers, livr. 409, janvier, p. 37. — Livr. 411, mars, p. 298. — Livr. 412, avril, p. 364. — Livr. 415, juillet, p. 692. — Livr. 417, septembre, p. 941.

Reymann. — Dosage volumétrique de l'orcine, livr. 410, février, p. 136.

Riche et **Bardy.** — Recherche de l'alcool vinique dans les mélanges et notamment en présence de l'esprit de bois, livr. 419, novembre, p. 1172. — Sur l'analyse commerciale des sucres bruts, livr. 416, août, p. 852.

Riembault (Dr). — Sur le charbon que l'on respire en poussière dans les mines. — Accidents qu'il cause inévitablement à la longue, livr. 413, mai, p. 525.

Rohart. — Application directe du sulfure de carbone sur les vignes phylloxérées, livr. 412, avril, p. 426. — Livr. 414, juin, p. 634.

Rœsler (Max). — Sur la fabrication du carmin d'indigo, livr. 412, avril, p. 394.

Rommier. — Sur la tache phylloxérée de Mancey, livr. 417, septembre, p. 964.

Rosensthiel. — Sur le noir d'aniline. — Observations à propos d'une communication de M. Coquillon, livr. 410, février, p. 173.

Rouget (Ch.). — Sur l'appareil électrique de la torpille, livr. 420, décembre, p. 1265.

Rousselier. — Traitement des vignes phylloxérées à Aimargues (Gard). — Emploi d'un projecteur souterrain pour la distribution du liquide insecticide, livr. 418, octobre, p. 1076.

Roussille. — Sur l'assimilation des phosphates fossiles et sur le danger de l'emploi exclusif des engrais azotés, livr. 410, février, p. 187.

Ruoltz. — Sa mission en Angleterre pour la question des houilles. — Analyse des trois volumes imprimés, livr. 419, novembre, p. 1167.

Ruoltz et de **Fontenay.** — Sur les applications industrielles du phosphure de cuivre et du bronze phosphoré, livr. 420, p. 1263.

S

Sabaté. — Sur la destruction du phylloxera au moyen de la décortication des ceps de vigne, livr. 418, octobre, p. 1076.

Sacc. — Sur le traitement employé au Texas contre la morsure des crotales, etc., livr. 412, avril, p. 418. — Sa rectification au sujet de la panification par le houblon, livr. 417, septembre, p. 962.

Sainte-Claire Deville (Charles). — Remarques à propos de la dernière communication de M. Lockier sur de nouvelles raies du calcium, livr. 413, mai, p. 517. — Sa mort, livr. 419, novembre, p. 1160.

Sainte-Claire Deville (Henri.) — Sa violente protestation contre le rapport de la commission du mètre, livr. 420, décembre, p. 1267.

Sainte-Claire Deville (Henri) et **Debray.** — De la décomposition de l'eau par le platine, livr. 411, mars, p. 276. — Leur étude sur l'osmium, livr. 414, juin, p. 635. — De la densité du platine et de l'iridium purs, et de leurs alliages, livr. 409, janvier, p. 75.

Saint-Edme. — Sur la construction des paratonnerres, livr. 409, janvier, p. 80.

Salicis. — Expériences sur la chaleur solaire, livr. 414, juin, p. 632.

Salleron (J.). — Sur la température d'ébullition des liquides spiritueux et sur le dosage de l'alcool au moyen de l'ébullioscope, livr. 414, juin, p. 630.

Saporta. — Son élection comme correspondant dans la section de botanique. — Scrutin laborieux avec M. Godron, livr. 416, août, p. 853 et 859.

Scheurer-Kestner. — Dissolution du platine dans l'acide sulfurique pendant l'opération industrielle de la concentration, livr. 409, janvier, p. 77.

Schiff (Robert). — Sur le nitrosothymol et ses dérivés, livr. 412, avril, p. 374. — Sur les produits d'addition de l'aldehyde, livr. 417, septembre, p. 945.

Schlœsing (Th.). — Sur les échanges d'ammoniaque entre les eaux naturelles et l'atmosphère, livr. 410, février, p. 173, et livr. 413, mai, p. 525. — Observations de M. Boussingault, p. 526. — Nouvelle Note de M. Schlœsing, livr. 414, juin, p. 637.

Schnetzler. — Sur les propriétés antiseptiques du borax, livr. 412, avril. p. 421. — Observations de vignes américaines attaquées par le phylloxera, livr. 418, octobre, p. 1081.

Schraube (Conrad). — Sur la nitrosodiméthylaniline, livr. 409, janvier, p. 38.

Schrœtter (Anton von). — Progrès accomplis. — Phosphore et allumettes. — Autres applications du phosphore, livr. 413, mai, p. 461.

Schunk (E.). et **Rœmer.** — Nouvel acide isomère de l'alizarine, livr. 412, avril, p. 367. — Sur les acides anthraflaviques et isoanthraflaviques, livr. 417, septembre, p. 941.

Schützemberger. — Sa nomination de professeur au Collége de France, livr. 417, septembre, p. 954.

Secchi (le Père). — Analyse de son ouvrage, *le Soleil*, par R. Radau, livr. 417, septembre, p. 973.

Scotellari. — Préférence à donner à la lumière violette dans les ateliers de photographie, livr. 420, décembre, p. 1268.

Seguier. — Sa mort. — Notice nécrologique, livr. 412, avril, p. 417.

Seidel (d'Amsterdam). — L'ammoniaque et ses sels, livr. 412, avril, p. 398.

Senhofer. — Nouveaux dérivés de la naphtaline, livr. 411, mars, p. 300.

Sestini (Fausto). — Action du chlorure d'acétyle sur l'acide santonique et sur la santonine, livr. 410, février, p. 206.

Sestini et **G. del Torre.** — Analyse du résidu de la fabrication de l'huile d'olives, livr. 420, décembre, p. 1293.

Seyler-Hoppe. — Préparation de la matière colorante de l'urine, par l'éhmatine, livr. 419, novembre, p. 1198.

Smith (Watson). — Sur une méthode facile pour la préparation des hydrocarbures condensés, livr. 417, septembre, p. 944.

Spottiswoode. — Son élection comme correspondant dans la section de géométrie. Ballotage curieux avec le concurrent allemand, livr. 413, mai, p. 518 et 520.

Stolba. — Sur une manière de plier les filtres, livr. 409, janvier, p. 47.

Stupuy (H.). — Le cerveau et ses fonctions. — Analyse critique du livre du docteur Luys, livr. 419, novembre, p. 1174. — La question des vidanges au Conseil municipal, p. 1190.

Sullivan (O'). — Observations faites après la lecture du mémoire de M. Valentin sur la dextrine maltose, livr. 420, décembre, p. 1217. — De l'action de l'extrait de malt sur l'amidon, livr. 420, décembre, p. 1218.

T

Tacchini. — Nouvelles observations relatives à la présence du magnésium sur le bord du soleil, livr. 416, août, p. 850.

Tanret (Ch.). — Sur la présence d'un nouvel alcaloïde, l'*ergotinine*, dans le seigle ergoté, livr. 409, janvier, p. 77.

Tavignot. — Climat de l'Algérie favorable à la guérison du glaucome, livr. 416, août, p. 859.

Tellier (Ch.). — Départ du *Frigorifique*, livr. 412, octobre, p. 1080.

Terreil. — Composition de la matière noire que l'on obtient en calcinant le ferrocyanure de potassium, livr. 412, avril, p. 419. — Préparation des sels de nickel purs au moyen du nickel du commerce, livr. 414, juin, p. 560. — Analyse du platine natif magnétique de l'Oural, livr. 414, juin, p. 638.

Thénard. — Propriétés malfaisantes de l'ozone, livr. 410, février, p. 189.

Tholozan (J.-D.). — Mesures prophylactiques contre la peste, livr. 426, août, p. 851.

Thudicum (J. L. W.) et C. T. **Kingzett.** — Sur l'acide glycéro-phosphorique et ses sels préparés au moyen des corps phosphorés qui entrent dans la composition du cerveau, livr. 420, décembre, p. 1278. — De quelques réactions de la biliverdine, p. 1282.

Tiemann (Dr Ferd.). — Le bore et ses composés. Progrès accomplis, livr. 420, décembre, p. 1222.

Tiemann (Ferdinand) et **Wilh-Haarmann.** — Nouvelle méthode de dosage de la vanilline dans la vanille, livr. 409, janvier, p. 61.

Tiemann (Ferd.). — Sur une méthode synthétique de préparation de la vanilline et quelques combinaisons que l'on peut préparer par réduction de cette dernière (l'hydrovanilline et alcool vanilllylique), livr. 409, janvier, p. 65. — De l'acide coniférylique. Produit de dédoublement qui se forme en même temps que le glucose, par la réaction de l'émulsine sur la coniférine et de la vanilline éthylée et méthylée, livr. 409, janvier, p. 69. — Sur les combinaisons appartenant à la série du coniféryle et de la vanilline, livr. 414, octobre, p. 1059.

Tiemann (Ferd.) et **Kacta Oukimori-Matsmoto.** — Sur certains dérivés de l'acide diméthylprotocatéchique et de l'acide vanillique, livr. 418, octobre, p. 1069.

Trecul. — Procédé pour la capture des serpents à sonnettes et sur la prétendue association de ces serpents avec une petite chouette et une petite marmotte, livr. 419, novembre, p. 1153.

Trève et **Durassier.** — Nouvelles recherches sur le magnétisme intérieur des aimants, livr. 410, février, p. 172. — Réponse à une critique de M. Jamin, livr. 410, février, p. 191. — Nouveau phénomène dynamomagnétique, livr. 420, décembre, p. 1268.

Tronchaud. — Présence du phylloxera dans les vignes submergées, livr. 415, juillet. p. 727.

Troost et **Hautefeuille.** — Sur la détermination des densités de vapeur et sur les conséquences qu'on en tire, livr. 417, septembre, p. 955. — Sur un borure de manganèse cristallisé et sur le rôle du manganèse dans la métallurgie du fer, livr. 410, février, p. 173.

Truchot. — Sur la fixation de l'azote atmosphérique dans les sols, livr. 409, janvier, p. 79.

Tyndall. — Expériences sur les germes qui flottent dans l'atmosphère, livr. 411, mars, p. 287.

V

Valentin (W.-C.). — Sa conférence sur la préparation et l'usage de la dextrine maltose (sucre de malt) dans la brasserie, livr. 420, décembre, p. 1203.

Varangot. — Sur le phénomène connu sous le nom de mer de lait, livr. 413, mai, p. 525.

Verigo. — Le soufre dans le gaz d'éclairage, livr. 414, juin, p. 631 et livr. 418, octobre, p. 1036.

Vetillard. — Études sur les fibres végétales textiles, analyse de cet ouvrage, livr. 418, octobre, p. 1087.

Viedt (E.-H.). — Sur les encres noires, livr. 412, avril, p. 383.

Ville (Georges). — Ses conférences agricoles à Vincennes, livr. 415, juillet, p. 752.

Violle. — Conclusions des mesures actinométriques faites au sommet du Mont-Blanc, livr. 414, juin, p. 626.

Virlet-d'Aoust. — De l'âge géologique de quelques filons métalliques, et en particulier des filons de mercure, livr. 417, septembre, p. 959.

Volhard. — Du dosage volumétrique de l'argent, livr. 410, p. 132.

Vulpian. — Son élection à l'Académie des sciences pour remplacer *feu* Andral. — Scrutin intéressant, livr. 415, juillet, p. 730.

W

Wallach et Th. **Heymer.** — Sur les acides phosphoriques phénylés, livr. 411, mars, p. 296.

Wallach et L. **Claisen.** — Sur l'oxydation de quelques substances azotées, livr. 411, mars, p. 298.

Warington (Robert). — Sur les acides citrique et tartrique. — Méthodes d'analyses industrielles et commerciales des matières premières d'où l'on extrait les acides citrique et tartrique, livr. 414, juin, p. 561.

Wery (Eugène). — Appareil destiné à servir de ventilateur pour les appartements et les mines ou d'aspirateur pour les cheminées, livr. 420, décembre, p. 1266.

Weselsky et J. **Schuler.** — Un nouveau mode de préparation de l'hydroquinone, livr. 420, décembre, p. 1251.

Wischnegradsky. — Trois nouvelles pinacolines, livr. 420, décembre, p. 1249.

Weinhold (A.). — Modification du siphon pour les liquides vénéneux ou corrosifs, livr. 409, janvier, p. 45.

Witt (O.). — Sur les nitrosamines aromatiques, livr. 411, mars, p. 261.

Witz (G.). — Sur la congélation du mercure par l'emploi du mélange de neige et d'acide chlorhydrique, livr. 411, mars, p. 283. — Sur l'emploi industriel du vanadium dans la fabrication du noir d'aniline, livr. 417, septembre, p. 962.

Woilliez. — Sur le spirophore, appareil de sauvetage pour les asphyxiés, livr. 416, août. p. 852.

Wolf. — Sa lettre à M. Le Verrier, sur une tache ronde sur le soleil, livr. 418, octobre, p. 1081.

Wreden. — Sur la constitution de la naphtaline, livr. 417, septembre, p. 951.

Wurtz (Ad.). — Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles, livr. 411 et 412, mars et avril, p. 211 et 343.

Wurtz (Ad.). — Sur le paradol. Modification de l'adol, livr. 417, septembre, p. 958.

Y

Yung. — Sur le fer météorique, livr. 417, septembre p. 957.

FIN

DES DEUX TABLES DU MONITEUR SCIENTIFIQUE POUR L'ANNÉE 1876

70936 PARIS. — Typographie et Lithographie de Ves RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

409e Livraison. JANVIER Année 1876

AVIS

Nous prions nos Abonnés de vouloir bien faire renouveler leur abonnement au *Moniteur scientifique* ou de nous prévenir s'ils ne continuent pas.

L'*Annuaire complémentaire* étant plus considérable que nous ne pensions d'abord, il ne sera terminé que dans le courant de janvier. Le prix de cet Annuaire est de 2 fr. 50 c., *franco*, pour la France.

SOMMAIRE

Pages

Étude historique et chimique pour servir à l'histoire de la fabrication du rouge turc ou d'Andrinople et à la théorie de cette teinture; par M. Théodore Château 7

Les produits chimiques à l'Exposition universelle de Vienne; par M. E. Kopp (suite et fin). — Traduit et complété par M. Noelting..... 22

Les derniers progrès de l'industrie chimique. — Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. Hoffmann..... 28

Les éléments de l'eau; par M. A Oppenheim, professeur à Berlin..... 28

L'oxygène. — L'ozone. — L'hydrogène. — Le bioxyde d'hydrogène ou eau oxygénée..... 28

Comptes-rendus des mémoires publiés dans le Bulletin de la Société chimique de Berlin; par M. F. Reverdin..... 37

Recherches sur les produits de substitution nitrosés des combinaisons aromatiques; par Adolphe Beyer. — Nitrosodiméthylaniline; par Conrad Schraube. — Sur la nitrosodiéthylaniline; par Adolphe Kopp. — Sur le nitrosophénol; par Edmond Ter Meer. — Sur le nitrosonaphtol; par F. Fuchs. — Sur la binitrosorésorcine; par Albert Fitz. — Sur l'action de l'oxyde de plomb sur le fluorène; par MM. C. de la Harpe et W. A. Van Dorp..... 37

Revue de quelques appareils à l'usage des laboratoires; par M. A. Guerout (avec planche)..... 44

Sur une forme particulière de pissette. — Pissette à jet continu. — Flacon pour l'acide fluorhydrique. — Nouvelle burette. — Modification du siphon pour les liquides vénéneux ou corrosifs. — Nouveau densimètre. — Détermination du point de fusion. — Nouveau chalumeau. — Manière de plier les filtres. — Tube pour mélanger des liquides en l'absence de l'air. — Sur un perfectionnement du bec à gaz de Bunsen. — Soufflerie à eau. — Nettoyage des vases de laboratoire..... 44

Pages.

Sur un outremer nouveau d'une nuance purement violette; par M. Robert Lussy..... 49

Revue d'astronomie; par M. R. Radau..... 52

La constante de l'aberration. — Vitesse des étoiles. — Nébuleuses variables. — Lunette à niveau. — Longitudes en mer. — *La Connaissance des temps*..... 52

Nouvelle méthode de dosage de la vanilline dans la vanille; par MM. Ferdinand Tiemann et Wilh Haarmann..... 61

Sur une méthode synthétique de préparation de la vanilline, et quelques combinaisons que l'on peut préparer par réduction de cette dernière; par M. Ferdinand Tiemann..... 65

De l'alcool conifér ylique. Produit de dédoublement qui se forme en même temps que le glucose, etc.; par M. F. Tiemann..... 69

Académie des sciences..... 75

Séance du 15 novembre. — Observations méridiennes des petites planètes. — De la densité du platine et de l'iridium purs et de leurs alliages; par MM. H. Sainte-Claire-Deville et Debray. — Exemples de formation contemporaine de la pyrite de fer; par M. Daubrée. — M. Janssen annonce à l'Académie un important envoi d'histoire naturelle du Japon. — Rapport sur les mémoires présentés par les délégués de l'Académie de la commission du phylloxera; par M. Dumas, membre de l'Académie française.— M. Emile Duchemin adresse une note sur le nickelage. — Sur quelques combinaisons du titane; par MM. Friedel et J. Guérin. — Dissolution du platine dans l'acide sulfurique, pendant l'opération industrielle de la concentration; par M. Scheurer-Kestner. — Un nouvel alcaloïde, l'ergonitine; par Ch. Tauret, etc., etc. 75

Séance du 22 novembre. — Remarques sur l'interprétation de deux tableaux d'analyses chimiques; par M. Duchartre. — Sur le mécanisme et les causes de changements de couleur chez le caméléon; par M. P. Bert. — Sur l'électrolyse des corps de la série aromatique; par M. Goppelsœder. — Fixation de l'azote atmosphérique dans les sols; par M. P. Truchot. — Eau de la Vanne et eaux distillées. Essai du sel de saumure; par E. Monier. — Sur la construction des paratonnerres; par M. E. Saint-Edme. — Remarques à propos de la découverte du gallium; par M. Mendeleeff, etc., etc..... 77

Séance du 29 novembre. — Réponse aux Notes de MM. Duchartre et Violette; par M. Claude Bernard. — Examen d'un bois pétrifié par du sous-carbonate de chaux, etc.; par M. Chevreul. — Retour de M. Filhol à Paris de l'île Campbell, etc..... 81

Séance du 6 décembre. — Quelques réflexions à propos de la formation du sucre dans la betterave; par M. P. Duchartre. — Discussion. — M. Boussingault. — M. Pasteur. — M. Berthelot. — Perturbations atmosphériques de la saison chaude de l'année 1875; par M. Belgrand. — Sur la matière colorante des fruits du *mahonia* et les caractères du vin que peuvent donner ces fruits par fermentation; par Isidore Pierre.— Sur quelques propriétés du gallium; par M. Lecoq de Boisbaudran, etc., etc. 85

Séance du 13 décembre. — M. Hervé-Mangon présente un premier volume d'un magnifique ouvrage sur l'économie rurale. — Théorie de l'affinage du verre; par M. Frémy. — M. Bouley fait un rapport sur une consultation ministérielle. — Sur la destruction de la matière végétale mélangée à la laine; par MM. Barral et Salvetat. — Sur un poisson du lac de Tibériade qui incube ses œufs dans la cavité buccale; par M. Lortel. — Sur un procédé de purification des eaux des condenseurs à surface; par T. Hetet. — Influence de l'effeuillage sur le poids et la richesse saccharine des betteraves; par MM. Champion et H. Pellet, etc., etc..... 89

Comptes-rendus des progrès chimiques; par M. Alfred Naquet..... 92

Note sur l'aricine. — Sur quelques dérivés alphatoluiques..... 92

Nécrologie..... 95

30 novembre 1875! — Mort de M. Émile Kopp. — Lettre de Mme E. Kopp..... 95

ÉTUDE HISTORIQUE ET CHIMIQUE

POUR SERVIR A

L'HISTOIRE DE LA FABRICATION DU ROUGE TURC OU D'ANDRINOPLE

ET A LA THÉORIE DE CETTE TEINTURE

Par Théodore Chateau

Chimiste, membre correspondant des Sociétés industrielles de Mulhouse, d'Amiens, d'émulation de la Seine-Inférieure, des sciences de Lille, etc.

« J'ai faict ici un pasquet de fleurs estrangières, n'y ayant mis du mien que le filet à les lier. » (Montaigne.)

PREMIÈRE PARTIE

Première section.

§ Ier.

Tout semble prouver, au dire de quelques historiens, que la teinture en rouge dit *d'Andrinople*, appelée aussi *rouge brûlé*, *rouge des Grecs*, *rouge turc*, *rouge de Turquie*, *rouge du Levant* et *rouge des Indes*, a pris naissance dans l'Inde (1), et que ce n'est qu'après s'être répandue dans le Levant (Turquie, Asie-Mineure, Grèce, Syrie, Perse, etc.) et après avoir subi de grandes modifications, que cette industrie a été importée en France par des Grecs, vers le milieu du XVIIIe siècle (2).

Longtemps les contrées du Levant possédèrent le secret de ce procédé de teinture, et, par suite, le commerce exclusif des cotons rouges leur en était acquis.

En Grèce, à l'époque où le voyageur Félix visitait ce pays (dans les dernières années du

(1) Tout porte à croire que, même les premiers procédés de teinture et d'impression des fils et tissus, pratiqués en Europe, et particulièrement en France, ont été tirés des Indes, de la Perse, d'Égypte et de Syrie, mais surtout des Indes, comme semble le prouver avec une certaine évidence le nom seul ou l'étymologie même des principaux articles des teintureries françaises : 1° les tissus dits *Madras*, *Cachemires*, *Bandanas* (mouchoirs rouges à dessins blancs), *Madapoléom* (madapolam), noms qui rappellent quatre villes manufacturières de l'Inde ; 2° les *indiennes* ; 3° les couleurs *rouge des Indes*, *rouge de Madras*, *Palliacate*, *nankin de Chine* ou *des Indes* ; 4° la substance même *indi-go* ; 5° le procédé de la *cuve d'Inde* ; 6° les *Perses*, etc., etc.

(2) « On fait remonter à la plus haute antiquité, dit M. Dumas, la connaissance des procédés très-compliqués qui sont nécessaires pour obtenir ce rouge ; car on admet qu'à l'époque des conquêtes d'Alexandre, ils étaient déjà connus et pratiqués des teinturiers de l'Inde ; de là le nom de *rouge des Indes* sous lequel on désigne souvent cette couleur. Les Levantins eurent à leur tour une connaissance très-complète de ces procédés, et ils ont fourni pendant longtemps le coton rouge au commerce de l'Europe ; de là les noms de *rouge turc* et de *rouge d'Andrinople* qu'il porte encore aujourd'hui. »

(*Traité de chimie appliquée aux arts* ; par M. Dumas, 1846, t. VIII, p. 401.)

Nous devons ajouter à cette citation de M. Dumas que, depuis les recherches si patientes et si laborieuses de D. Gonfreville, qui datent de 1830, il faut se bien pénétrer que le *rouge turc* et le *rouge des Indes* ne sont pas choses identiques.

Le *rouge turc* est, on le sait depuis longtemps, obtenu avec la *garance*, tandis qu'on ne sait que depuis 1830 que les *rouges des Indes* sont obtenus avec le *Chaya-ver*, lequel, tout en étant botaniquement une rubiacée, n'est pas pour cela de la garance.

De plus, pour tout praticien exercé, les procédés pour obtenir les deux rouges ci-dessus ont des différences, pour ainsi dire, fondamentales, au point de vue de la nature de toutes les matières premières naturelles mises en œuvre, indépendamment du mode de procéder des Indiens, plus favorable, au dire de D. Gonfreville, « à une combinaison intime et à une teinture bien fixe. » Nous le répétons, ces différences s'apprécient parfaitement entre les rouges de Madras, de Maduré, de Palliacate, etc., — pour ne parler que des rouges, — et les imitations anglaises et françaises qui portent ces mêmes noms.

XVIII[e] siècle), les principales fabriques de coton filé rouge étaient à cette époque établies dans la Thessalie. Il y en avait à Baba, à Rapsani, à Tournavos, à Larisse, à Pharsale, et dans tous les villages situés sur le penchant de l'Ossa et du Pélion. Les eaux de la vallée de Tempé, très-propres à la teinture, faisaient marcher une infinité de fabriques dont les plus renommées étaient celles d'Ambélakia (1).

Ce fut vers le milieu du siècle dernier que le procédé de teinture passa en France avec les teinturiers qu'on y appela de Smyrne, de Salonique et d'Andrinople (2).

Les ouvriers grecs, transplantés chez nous, exécutèrent rigoureusement la méthode de leur pays, en consacrèrent les mots et conservèrent leur langage, leur costume et leurs habitudes. On trouvait encore, à la fin du siècle dernier, des familles grecques à la tête de nos teintureries du Midi, dont les enfants, se vouant à la profession de leurs pères, formèrent partout des pépinières de teinturiers.

Il était difficile que des hommes isolés, enlevés à leur patrie, jetés au milieu d'une nation naturellement industrieuse, conservassent longtemps leur secret. Aussi leurs procédés furent-ils bientôt copiés, et, dix ans après leur établissement en France, on put voir leurs propres ouvriers s'essayer dans le même genre de teinture, copier et imiter parfaitement tout ce qu'ils avaient vu, appris ou pratiqué dans l'atelier de leurs maîtres. Bientôt, cet art se répandit et peu à peu nos fabriques s'affranchirent du joug inopportun de la Grèce, d'où elles tiraient leurs cotons, et de la dépendance des teinturiers grecs fixés chez nous. (Girardin.)

Voilà une première version. Voici des renseignements un peu plus positifs :

§ II

C'est, dit-on, de 1750 à 1760 qu'eut lieu à Rouen l'*importation* et le perfectionnement du

---

(1) La *Thessalie*, capitale Larisse, aujourd'hui province de la Turquie d'Europe, dépendant du gouvernement ou éyalet de Salonique.

Larisse, ou *Ienitcher*, assez grande ville située sur les bords du Pénée (la Salembria actuelle), 30,000 habitants. Plusieurs fabriques de coton, de soie, de maroquin, de tabac ; fameuses teintureries en rouge.

Tournavos (sur quelques cartes, *Tournavo*), jolie petite ville, à trois heures de Larisse. 6,000 habitants, la majeure partie Grecs. Renommée pour la fabrication d'étoffes légères ; tissus de coton et de soie, connus sous le nom de *bourses de la Grèce*.

Pharsale, ou *Sataldgé*, ou *Farsa*, ou *Pharsa*, ville de la Turquie d'Europe (Roumélie), à 20 kilomètres sud de Larisse, sur la rivière de son nom, qui est l'ancien *Énipée*. 5,000 habitants. Elle est bâtie près des ruines de l'ancienne Pharsale.

Baba, bourg de la Turquie d'Europe (Thessalie). Eyalet, et à 28 kilomètres nord-est de Larisse. Sur la rive droite de la Salembria, dans la vallée de Tempé. 2,000 habitants. Teinture d'étoffes.

Rapsani? Ne se trouve pas dans les dictionnaires géographiques.

Vallée de Tempé, située dans le nord-est de la Thessalie, resserrée entre la chaîne de l'Olympe (le Pélion), au nord, et celle de l'Ossa, au sud ; sa longueur est d'environ 8 kilomètres sur 35 mètres de largeur moyenne. Elle est traversée par la *Salembria* (ancien Pénée).

Ambélakia, Turquie d'Europe (Roumélie), à 20 kilomètres de Larisse, près de la rive droite de la Salembria, sur le versant occidental du mont Ossa.

(2) *Smyrne*, l'ancienne *Izmir*. Turquie d'Asie (Asie mineure). Eyalet de Smyrne. Bon port, au fond du golfe du même nom. Une des principales places commerciales du Levant. 185,090 habitants. Entrepôt général des produits du Levant, ainsi que des marchandises européennes et des denrées coloniales importées en échange.

Salonique, ancienne *Thermès* ou *Thessalonique*. Turquie d'Europe (Macédonie). Chef-lieu de l'éyalet du même nom. Port de mer, au fond du golfe de ce nom, à 455 kilomètres ouest de Constantinople. 100,000 habitants. Une des principales places commerçantes de la Turquie d'Europe. (Philippe avait donné le nom de Thessalonique à sa fille, en mémoire d'une victoire remportée sur les Thessaliens, et Cassandre, gendre de Philippe, fit donner le nom de sa femme à la ville de Thermès.)

Andrinople (Thrace). Turquie d'Europe, dans la Roumélie. Capitale de l'éyalet du même nom. Seconde ville de l'empire ottoman, située sur la Toundja, près de son confluent avec la Maritza. 120,000 habitants.

Chez les Grecs, Andrinople s'appelait *Orestea*, au dire des écrivains byzantins.

Selon une autre opinion, ce nom ne lui a été attribué que pour lui prêter une origine antique, et Andrinople n'existait pas avant l'empereur Adrien, qui la fit bâtir sur la rive droite de l'Hebrus, lui donna son nom (*Adrianopolis*) et en fit la capitale de la province Hæmi-montana.

procédé de teinture en ROUGE DES INDES OU D'ANDRINOPLE, fait d'une importance considérable, qui imprima un grand essor à la fabrication des *rouenneries.*

On admet généralement qu'en 1747, des ouvriers grecs furent appelés par MM. Fesquet, Gondard et d'Haristoï, habiles teinturiers normands qui formèrent deux établissements, l'un à Darnétal, près Rouen, et l'autre en Languedoc, à Aubenas (Ardèche).

En 1748, un industriel du nom de Flachat, qui avait séjourné longtemps dans l'empire ottoman, ramena des ouvriers avec lesquels il forma, à Saint-Chamond (1), près Lyon, une manufacture de coton en rouge d'Andrinople, ville dont les produits jouissaient de la plus grande réputation ; mais ces étrangers ne purent tenir leurs procédés longtemps secrets, ils eurent bientôt de nombreux imitateurs. D'abord on teignit le coton en écheveau, puis, au commencement de ce siècle (1811), les maisons Nicolas Kœchlin frères, d'une part, et L. Weber, d'une autre, teignirent directement des toiles en cette couleur.

Gabriel Gervais, l'un des fondateurs de la Société libre du commerce et de l'industrie de Rouen (2), assure que la découverte du rouge d'Andrinople est bien due aux efforts multipliés des Rouennais, notamment de Fesquet (1748), de Pinel, de Gondard et d'Haristoï (3) (1754), de Vincent (1756), de Le Pileur d'Appligny (1759), d'Auvray, de Palfrenes et de La Follie ; il avance que les ouvriers grecs appelés de Smyrne dans le midi de la France, à une époque où les teinturiers que nous venons de nommer avaient déjà obtenu de grands succès, ont tout au plus contribué à perfectionner leurs premiers procédés, qui bientôt, du reste, devinrent fort supérieurs aux procédés des Grecs, à tel point que cette industrie est depuis lors restée la propriété presque exclusive des Rouennais, jusqu'au jour où l'Alsace est venue prendre sa part d'une fabrication inséparable du travail des toiles peintes, auquel il offre des ressources particulières.

Ce qu'il y a de certain, c'est que déjà, de 1760 à 1770, les rouges de Rouen étaient devenus beaucoup plus vifs qu'ils ne l'avaient jamais été dans les mains des teinturiers du Levant et de la Provence.

Ajoutons que, vers 1760, l'abbé Mazéas (4) publia des expériences qui répandirent un grand

---

(1) *Saint-Chamond* (Loire), sur la rivière de Janon, arrondissement de Saint-Étienne.

(2) Fondée le 28 décembre 1796 et fusionnée avec la Societé libre d'émulation de Rouen, fondée en 1790 et organisée le 21 janvier 1792. La nouvelle société, résultant de la fusion des deux sociétés ci-dessus, a été constituée le 21 février 1855, sous le nom de *Société libre d'émulation, du commerce et de l'industrie de la Seine-Inférieure.*

(Consulter à ce sujet la *Notice historique* de M. Léon Vivet. — *Annuaire normand pour 1843.*)

Gervais (Gabriel-Jean), dont il est ici question, était fabricant à Rouen ; il est l'auteur d'un très-intéressant Mémoire qu'il a adressé, en 1808, à la Société d'émulation de la Seine-Inférieure, à propos des questions suivantes proposées par ladite société :

A quelle époque a-t-on commencé à teindre le coton en *rouge des Indes*, à Rouen ?

Quels ont été le développement et les progrès de ce genre d'indiennes, et enfin quel est l'état actuel (1808) de cette branche de teinture, tant sous le rapport des produits que sous ceux du nombre d'établissements en activité et des ouvriers qui y sont employés? (Séance publique du 9 juin 1808, p. 13 à 16.)

En 1816, on retrouve ce même savant collaborant à un Mémoire lu par Arvers (à la même Société), intitulé : *Recherches sur l'origine et les progrès de la fabrication des toiles imprimées à Rouen, dites* indiennes. (Séance publique du 2 juillet 1816, p. 64 à 79.)

Gervais est mort à Rouen, le 16 avril 1819.

(3) Ouin-Lacroix, dans son curieux ouvrage sur les anciennes corporations de Rouen, parle de Fesquet sous le nom de Fiquet, et Gondard sous celui de Dugard.

Nous devons une partie des renseignements biographiques sur quelques industriels ou savants rouennais qui ont contribué à l'introduction du rouge turc à Rouen, à la bienveillante obligeance de MM. Chouilloux et Léon Vivel père et fils, nos honorables collègues de la Société d'émulation de la Seine-Inférieure.

(4) Tout porte à croire que l'abbé Mazéas n'a pas été sans avoir eu connaissance des correspondances des missionnaires jésuites, dont il est question dans la suite de ce travail.

L'abbé Mazéas, ou plutôt le chanoine Mazéas (Guillaume), est né à Landerneau en 1712, et est mort à Vannes en 1776. Il était correspondant de l'Académie des sciences et de la Société royale de Londres. Il a laissé un grand nombre de Mémoires sur l'optique, la minéralogie et la chimie appliquée à l'industrie.

jour sur cette teinture, et que, en 1765, le gouvernement fit publier, d'après les renseignements qu'il s'était procuré, une instruction sous ce titre : *Mémoire concernant le procédé de la teinture du coton rouge incarnat d'Andrinople sur le coton filé.* On trouve aussi une description du même procédé dans le *Traité sur l'art de la teinture des fils et étoffes de coton*, de Le Pileur d'Appligny (1776), 2e édition (1798), ainsi que dans l'*Essai sur l'art de la teinture*, de Schæffer (1803) ; dans le *Traité du rouge des Indes*, de Chaptal (1807) ; dans le *Cours élémentaire de teinture*, de Vitalis (1823).

Ce sont encore deux Rouennais, Arvers (1), pharmacien, et Saint-Evron (2), médecin, qui imaginèrent, en 1785, d'aviver ce rouge des Indes au moyen d'un sel d'étain, et qui donnèrent ainsi à cette couleur l'éclat et le reflet qui lui assurent une supériorité marquée sur les tissus teints dans le Levant et dans les Indes.

C'est encore un Français (Rouennais ?), nommé Papillon (3), qui introduisit en Angleterre les procédés de teinture en rouge turc.

« Les commissaires pour les manufactures en Écosse, dit le docteur Andrew Ure, payèrent en 1790, à Papillon, qui avait formé quelque temps auparavant, à Glascow, un établissement de teinture en rouge d'Andrinople, une prime pour qu'il communiquât son procédé au professeur Black (4), à condition de le tenir secret pendant un certain nombre d'années, après l'expiration desquelles le procédé devait être rendu public. » Cette dernière condition ayant été remplie, le docteur Ure donna la description du procédé Papillon dans son *Dictionnaire des arts et manufactures.*

Ce procédé trouvera sa place dans la deuxième partie de ce Mémoire.

La supériorité si vite acquise par les Rouennais provient en partie de la circonstance suivante : le coton qu'on veut teindre en rouge turc doit être soumis à plusieurs bains préparatoires, entre chacun desquels il faut qu'il soit desséché complétement, faute de quoi les mordants prennent mal et la couleur a moins de vivacité et de ténacité. Or, le climat de la Seine-Inférieure, souvent humide et froid, ne permettait pas de s'en rapporter pour cette opération à la température de l'atmosphère ; il fallut, dès les premiers temps, employer les sécheries chauffées artificiellement. On reconnut bientôt que le degré de chaleur le plus convenable était de 62 à 66° centigrades, température bien supérieure à celle de l'atmosphère, même en Provence. On dut donc nécessairement mieux réussir à Rouen, au moyen du séchage artificiel, qu'en Provence, où le séchage à l'air se maintint jusqu'à 1808.

§ III

Le procédé de teinture en rouge d'Andrinople se propagea ensuite dans l'Alsace, la Suisse et à Bade, dans le Wurtemberg, à Elberfeld (en 1780) (5), à Brême, à Augsbourg, etc., où il

---

(1) On retrouve ce même Arvers lisant encore, en juin 1813, à la Société libre d'émulation de Rouen, un Mémoire *Sur l'emploi du muriate d'étain dans la teinture et surtout dans celle des cotons en* rouge des Indes. (Séance publique du 9 juin 1813, p. 19, 20 et 21.) Arvers est mort à Rouen, le 6 mai 1845.

(2) Ouin-Lacroix dit à tort que Saint-Evron était teinturier. M. Léon Vivel, qui l'a connu, m'affirme qu'il était médecin.

Saint-Evron est mort à Saint-Martin, près Etrépagny, en septembre 1864.

(3) Papillon est mort en 1864, à l'asile des aliénés de Quatremare, à Rouen.

(4) Black (Joseph), célèbre chimiste anglais, né en 1728, à Bordeaux, de parents écossais établis en France. Mort à Édimbourg en 1799. A consulter ses *Leçons de chimie*, publiées en 1803.

(5) *Elberfeld*, Prusse rhénane, région de Dusseldorf, à 37 kilomètres de Cologne, sur la Wupper. C'est une des villes manufacturières les plus importantes de l'Allemagne ; c'est le centre de l'industrie cotonnière de la Prusse. Étoffes imprimées, teintureries en rouge turc datant de 1780.

Brême, ancienne ville libre de l'ancienne Confédération germanique ! sur le Weser. Entrepôt de commerce de tout le bassin du Weser (en allemand, *Bremen*).

Augsbourg (Bavière), province de Souabe-et-Neubourg, au confluent du Lech et de la Wertach, à 50 kilomètres de Munich (en allemand, *Augsburg*).

Mariakirch, ou *Markirch*, ou *Sainte-Marie-aux-Mines*, dans l'ancien Haut-Rhin, à 35 kilomètres de Colmar. Fabrique de cotonnades, tissus de coton, madras, rouenneries ; teintureries en rouge d'Andrinople. Situé sur la Liepvrette, au fond du val de Liepvre.

était en partie employé avec une perfection inconnue avant, mais que le bas prix de la teinture ne permettait pas toujours d'exécuter complétement.

En 1808, Reber, à Mariakirch, livrait le plus beau fil rouge d'Andrinople, et la fabrique de M. Kœchlin se distinguait par la solidité de ses indiennes rouges (1).

D'après des renseignements qui nous ont été communiqués par un de nos amis, M. Achille Bulard, qui habite Moscou depuis l'année 1868, la teinture du coton en rouge turc aurait été introduite en Russie, pour le fil, en 1830, par M. François Rabeneck; pour le tissu, en 1843, par M. Louis Rabeneck.

D'autre part, si on consulte le Catalogue officiel spécial de la section russe à l'Exposition de 1867, on constate en Russie l'existence d'indienneries en rouge turc avant 1830. La plus ancienne qui figure dans ledit catalogue est celle de MM. Prokhoroff frères, fondée en 1801; puis celle de Trétiakoff frères, fondée en 1809; celle de MM. Manouiloff frères, en 1820; de M. Konschine, en 1822; de M. Émile Zindel, en 1825. Toutes ces indienneries sont établies à Moscou ou dans le gouvernement de Moscou.

Les teintureries de MM. Basile Zouboff (1832), Louis Rabeneck (1833), Zoubkoff frères (1835), de Morozoff (1837), dans le gouvernement de Vladimir; sauf celle de M. L. Rabeneck, dans le gouvernement de Moscou.

Enfin les teintureries de MM. Baranoff frères, de M. Hubner, fondées en 1847.

PROCÉDÉS INDIENS

Les curieux documents que nous allons faire connaître montreront que c'est bien vers le milieu du siècle dernier que le secret du rouge des Indes s'introduisit en Europe, et, sans vouloir en rien diminuer le mérite et la valeur des efforts si persévérants des Rouennais cités ci-dessus, et des résultats remarquables auxquels ils sont parvenus, tout nous porte à croire que les premiers renseignements sur le rouge des Indes pénétrèrent en Europe et particulièrement en France par des correspondances de missionnaires de la Compagnie de Jésus, ou tout au moins que ces correspondances ne sont étrangères ni à l'introduction de la fabrication du rouge des Indes en France, ni aux perfectionnements apportés au début par les teinturiers français.

Voici d'ailleurs une suite de très-curieuses lettres de missionnaires jésuites, dans lesquelles on trouvera des détails excessivement intéressants sur la fabrication des toiles peintes dans les Indes (2).

§ IV

La plus ancienne de ces lettres remonte au 18 janvier 1742 et est adressée par le Père Cœur-Doux au Révérend Père Du Halde. Elle est imprimée dans le 26e recueil des *Lettres édifiantes et curieuses*, année 1743.

« Aux Indes-Orientales, ce 18 janvier 1742.

« Mon Révérend Père,

« La paix de N.-S. (3).

« Je n'ai pas oublié ce que vous m'avez recommandé dans plusieurs de vos lettres, de

(1) *Traité complet des matières colorantes et des couleurs*; par J.-C. Leuchs; Paris, 1829.

(2) D. Gonfreville, dans ses Mémoires sur les procédés de teinture des Indes, s'attribue à tort, selon nous, le mérite exclusif d'avoir fait connaître en France les détails des procédés indiens, pour la peinture et la teinture des divers tissus si anciennement et si justement renommés de l'Inde.

Poivre, Reynouard, Roxburg, Le Goux de Flayx, sont, d'après lui, les seuls auteurs d'ouvrages sur l'Inde qui aient donné « quelques Notes » sur l'industrie des Indiens. Il accorde cependant « quelque authenticité » aux correspondances de plusieurs missionnaires jésuites; mais, tout en admettant avec lui que ces missionnaires et les savants voyageurs cités plus haut n'étaient pas des praticiens consommés, comme il est incontestable que lui l'était, nous le trouvons néanmoins trop exclusif à l'égard du mérite réel de l'ensemble de ces correspondances, qui, nous le répétons, ont dû être d'une utilité incontestable entre les mains des hommes spéciaux de cette époque, et particulièrement entre celles des savants rouennais.

(3) Au point de vue de la vérité historique, l'auteur de ce Mémoire tient à reproduire textuellement ces lettres et à leur conserver leur caractère.

vous faire part des découvertes que je pourrais faire dans cette partie de l'Inde ; vous êtes persuadé qu'on y peut acquérir des connaissances qui, étant communiquées à l'Europe, contribueraient peut-être aux progrès des sciences, ou à la perfection des arts. Je serais entré plus tôt dans vos vues si des occupations presque continuelles n'avaient pas emporté tout mon temps.

« Enfin, ayant eu quelques moments de loisir, j'en ai profité pour m'instruire de la manière dont les Indiens travaillent ces belles toiles qui font partie du négoce des Compagnies établies pour étendre le commerce, qui, traversant les plus vastes mers, viennent du fond de l'Europe les chercher dans des climats qui en sont si éloignés.

« Ces toiles tirent leur valeur et leur prix de leur vivacité, et, si j'ose le dire, de la ténacité et de l'adhérence des couleurs dont elles sont teintes, et qui est telle que, loin de perdre leur éclat quand on les lave, elles n'en deviennent que plus belles. C'est à quoi l'industrie européenne n'a pu encore atteindre, que je sache. Ce n'est pas faute de recherches dans nos habiles physiciens ni d'adresse dans nos ouvriers, mais il semble que l'Auteur de la nature ait voulu dédommager les Indes des avantages que l'Europe a, d'ailleurs, sur ce pays, en leur accordant des ingrédients et surtout des eaux dont la qualité particulière contribue beaucoup à la beauté de ce mélange de peinture et de teinture des toiles de l'Inde.

« Ce que j'ai à vous dire, mon Révérend Père, sur ces peintures indiennes, c'est ce que j'ai appris de quelques néophytes habiles en ce genre d'ouvrage, auxquels j'ai conféré depuis peu le baptême. Je les ai questionnés à diverses reprises et séparément les uns des autres, et ce sont leurs réponses que je vous envoie.

« 1° Avant que de se mettre à peindre sur la toile, il faut lui donner les préparations suivantes : prenez une pièce de toile neuve, fine et serrée, la longueur la plus commune est de 9 coudées ; blanchissez-la à moitié.

« 2° Prenez des fruits secs nommés *cadou* ou *cadoucaïe* (1), au nombre d'environ 25, ou pour parler plus juste, le poids de 3 *palam* (2). Ce poids indien équivaut à 1 once et $^1/_8$, puisque 14 palams et $^1/_4$ font 1 livre. Cassez ce fruit pour en tirer le noyau qui n'est d'aucune utilité. Réduisez ces fruits secs en poudre : les Indiens le font sur une pierre et se servent pour cela d'un cylindre de pierre qu'ils emploient comme les pâtissiers lorsqu'ils broyent et étendent leur pâte.

« 3° Passez cette poudre par le tamis et mettez-la dans 2 pintes ou environ de *lait de buffle*, augmentant le lait et le poids du *cadou* selon le besoin et la quantité des toiles.

« 4° Trempez-y peu de temps après la toile autant de fois qu'il est nécessaire, afin qu'elle soit bien humectée de ce lait, vous la retirerez alors, vous la tordrez fortement et la ferez sécher au soleil.

« 5° Le lendemain, vous laverez légèrement la toile dans de l'eau ordinaire, vous en exprimerez l'eau en la tordant et, après l'avoir fait sécher au soleil, vous la laisserez au moins un quart d'heure à l'ombre.

« Après cette préparation, qu'on pourrait appeler intérieure, on peut passer à une autre que je nommerais volontiers extérieure, parce qu'elle n'a pour objet que la superficie de la toile. Pour la rendre plus unie, et que rien n'arrête le pinceau, on la plie en quatre ou en six doubles, et avec une pièce de bois on la bat sur une autre pièce de bois bien unie, observant de la battre partout également ; et quand elle est suffisamment battue dans un sens, on la plie dans un autre, et on recommence la même opération.

« Il est bon, mon Révérend Père, de faire ici quelques observations que vous ne jugerez pas tout à fait inutiles : 1° Le fruit *cadou* se trouve dans les bois, sur un arbre d'une médiocre hauteur ; il se trouve presque partout, mais principalement dans le *Malleialam*, pays montagneux, ainsi que le signifie son nom, qui s'étend considérablement le long de la côte de

---

(1) *Cadoucaïe*, en langue tamoul (langue des Indes), *Kadukai*, et même *Tanikai* et *Kanekai* (voir plus loin la note sur les myrobolans).

(2) Un *palam* ou *palom* est la quatorzième partie d'une livre, soit $33^{gr}.5/7$.

Malabar; 2° ce fruit sec, qui est de la grosseur de la muscade, s'emploie ici par les médecins et il entre surtout dans les remèdes qu'on donne aux femmes nouvellement accouchées; 3° il est extrêmement âpre au goût, cependant quand on en garde un morceau dans la bouche pendant un certain temps, on lui trouve, à ce que disent quelques-uns, un petit goût de réglisse; 4° si, après en avoir humecté médiocrement et brisé un morceau dans la bouche, on le prend entre les doigts, on le trouve fort gluant. C'est en bonne partie à ces deux qualités, je veux dire à son âpreté et à son *onctuosité* (1) qu'on doit attribuer l'*adhérence* des couleurs dans les toiles indiennes, et surtout à son âpreté. C'est au moins l'idée des peintres indiens.

« Il y a longtemps que l'on cherche en Europe l'art de fixer les couleurs et de leur donner cette adhérence qu'on admire dans les toiles des Indes. Peut-être en découvrirai-je le secret, du moins pour plusieurs couleurs en faisant connaître le *cadoucaïe*, surtout sa principale qualité qui est son âpreté. Ne pourrait-on point trouver en Europe des fruits analogues à à celui-ci? Les noix de galle, les nèfles séchees avant leur maturité, l'écorce de grenade ne participeraient-elles pas beaucoup aux qualités du *cadou*?

« J'ajouterai à ce que je viens de dire quelques expériences que j'ai faites sur le *cadou*. 1° De la chaux délayée dans l'infusion de *cadou* donne du vert. S'il y a trop de chaux, la teinture devient brune. Si l'on verse sur cette teinture brune une trop grande quantité de cette infusion, la couleur paraît d'abord blanchâtre, peu après la chaux se précipite au fond du vase; 2° un linge blanc trempé dans une forte infusion de *cadou* contracte une couleur jaunâtre fort pâle : mais quand on y a mêlé du lait de buffle, le linge sort avec une couleur orangé un peu pâle; 3° ayant mêlé un peu de notre encre d'Europe avec l'infusion de *cadou*, je remarque au dedans en plusieurs endroits une pellicule bleuâtre semblable à celle qu'on voit sur les eaux ferrugineuses, avec cette différence que cette pellicule était dans l'eau même à quelque distance de la superficie. Il serait aisé, en Europe, de faire des expériences sur le *cadou* même, parce qu'il est facile d'en faire venir des Indes. Ces fruits sont à très-grand marché, et on en a une trentaine pour un sol de notre monnaie.

« Pour ce qui est du lait de buffle qu'on met avec l'infusion de *cadoucaïe*, on le préfère à celui de vache, parce qu'il est beaucoup plus gras et plus onctueux. Ce lait produit pour les toiles le même effet que la gomme et les autres préparations que l'on emploie pour le papier afin qu'il ne boive pas. En effet, j'ai éprouvé que notre encre, peinte sur une toile préparée avec le *cadou*, s'étend beaucoup et pénètre de l'autre côté. Il en arrive de même de la peinture noire des Indiens.

« Ce qu'il y a encore à observer, c'est que l'on ne se sert pas indifféremment de toutes sortes de bois pour battre les toiles et les polir. Le bois sur lequel on les met et celui qu'on emploie pour les battre sont ordinairement du *tamarinier* (2), ou d'un autre arbre nommé *porchi* (3), parce qu'ils sont extrêmement compactes quand ils sont vieux. Celui qu'on emploie pour battre se nomme *cottapouli* (4); il est rond, long d'environ une coudée et gros comme la jambe, excepté à une extrémité qui sert de manche. Deux ouvriers assis vis-à-vis l'un de l'autre battent la toile à l'envi. Le coup d'œil et l'expérience ont bientôt appris à connaître quand la toile est polie et tissée au point convenable.

« 6° La toile ainsi préparée, il faut y dessiner les fleurs et les autres choses qu'on veut y peindre. (Suit la description des moyens employés par les Indiens. — Voir plus loin la lettre de M. de Beaulieu à M. Dufay. 1760.)

« 7°-8° Il s'agit maintenant de peindre les couleurs sur ce dessin; la première qu'on applique c'est le noir. (Suit la description de la peinture en noir et en bleu par l'indigo.)

---

(1) D'après cela, le *cadou* contiendrait non-seulement un principe tannant, mais encore une espèce de mucilage.

(2) *Tamarinier* (*Tamarindus indica*, légumineuses, Linnée). Grand et bel arbre qui croît dans les deux Indes, ainsi que dans l'Égypte et dans l'Arabie.

(3) *Porchi*, ou plutôt *porcher*, d'après D. Gonfreville.

(4) *Cottapouli*, ou plutôt *cotta-pouley*.

« 9° Après le bleu, c'est le rouge qu'il faut peindre; mais on doit auparavant retirer la cire de la toile, la blanchir et la préparer à recevoir cette couleur.

« Telle est la manière de retirer la cire : on met la toile dans de l'eau bouillante, la cire se fond, on diminue le feu, afin qu'elle surnage plus aisément et on retire avec une cuiller le plus exactement qu'il est possible; on fait de nouveau bouillir avec de l'eau afin de retirer ce qui pourrait y rester de cire. Quoique cette cire soit devenue fort sale, elle ne laisse pas que de servir encore pour le même usage. Pour blanchir la toile on la lave avec de l'eau, on la bat 9 à 10 fois sur la pierre, et on la met tremper dans d'autre eau, où l'on a délayé des *crottes de brebis*. On la lave encore, et on l'étend pendant trois jours au soleil, observant d'y répandre légèrement de l'eau de temps en temps, ainsi qu'on l'a dit plus haut. On délaye ensuite dans de l'eau froide une sorte de terre nommée *Ola* (1) dont se servent les blanchisseurs, et l'on y met tremper la toile pendant environ une heure, après quoi on allume du feu sous le vase, et quand l'eau commence à bouillir, on en ôte la toile pour aller la laver dans un étang au bord duquel on la bat environ 400 fois sur la pierre, puis on la tord fortement. Ensuite on la met tremper pendant un jour et une nuit dans de l'eau où l'on a délayé une petite quantité de *bouse de vache* ou de *buffle femelle*. Après cela on la retire, on la lave de nouveau dans l'étang et on la déploie pour l'étendre pendant un demi-jour au soleil et l'arroser légèrement de temps en temps.

« On la remet encore sur le feu dans un vase plein d'eau, et quand l'eau a un peu bouilli, on en retire la toile pour la laver encore une fois dans l'étang, la battre un peu, et la faire sécher.

« Enfin, pour rendre la toile propre à recevoir et retenir la couleur rouge, il faut réitérer l'opération du *cadoucaïe*, comme je l'ai rapporté au commencement, c'est-à-dire qu'on trempe la toile dans l'infusion simple du *cadou*, qu'on la lave ensuite, qu'on la bat sur la pierre, et qu'on la fait sécher, qu'après cela *on la fait tremper dans du lait de buffle*, qu'on l'y agite, et qu'on la frotte pendant quelque temps avec les mains; que quand elle en est parfaitement imbibée, on la retire, on la tord et on la fait sécher; qu'alors, s'il doit y avoir dans les fleurs rouges des traits blancs, comme sont souvent les pistils, les étamines et autres traits, on peint ces endroits avec de la cire, après quoi on peint enfin avec un pinceau indien le rouge qu'on a préparé auparavant. Ce sont communément des enfants qui peignent le rouge, parce que ce travail est moins pénible, à moins qu'on ne voulût faire un travail plus parfait.

« Venons maintenant à la manière dont il faut préparer le rouge : Prenez de l'eau âpre, c'est-à-dire de l'eau de certains puits particuliers à laquelle on trouve ce goût. Sur 2 pintes d'eau, mettez 2 onces d'*alun* réduit en poudre; ajoutez-y 4 onces de bois nommé *vartangui* (2), ou bois de *sapan*, réduit aussi en poudre. Mettez le tout au soleil pendant deux jours, prenant garde qu'il n'y tombe rien d'aigre et de salé, autrement la couleur perdrait beaucoup de sa force. Si l'on veut que le rouge soit plus foncé, on y ajoute de l'alun : on y verse plus d'eau quand on veut qu'il le soit moins, et c'est par ce moyen qu'on fait le rouge pour les nuances et les dégradations de cette couleur.

« 10° Pour composer une couleur de lie de vin et un peu violette, il faut prendre 1 partie du rouge dont je viens de parler, et 1 partie égale du noir dont j'ai marqué plus haut la composition. On y ajoute 1 partie égale de *canje de ris* (3) gardé pendant trois mois, et de ce mé-

---

(1) Probablement l'*Olla munnoo*, ou terre saline, indiquée par D. Gonfreville. Terre alcaline valant 1 pagode, ou 8 fr. 40 les dix charretées. Cette terre alcaline se tire de Codour ou d'Odiampett, près de Pondichéry; elle est très-sensiblement salée et laisse la saveur du sel marin ou du nitre (D. Gonfreville).

(2) D. Gonfreville écrit *vartanguy*, dont le prix sur place était, en 1830, de 14 roupies le barr ou 14 centimes le kilogramme. (La *roupie* = 2 fr. 40, le *barr* ou *candy* = 480 livres françaises ou 240 kilogrammes, ou 500 livres anglaises. Le *vartangui*, *vartanguy*, ou *vertanguy*, est le nom indien du *cæsalpinia-sappan*.)

(3) *Canje de ris*, *caye de ris*, *canque de ris*, *canque aigre*, eau de riz aigrie par son exposition à l'air. C'est peut-être aussi l'eau de riz aigrie dans le décruage des étoffes de soie aux Indes. La *canje* est l'eau de riz qui sert de colle, d'où le verbe *canjer* qui équivaut à celui d'*encoller*, de *parer*. La canje se prépare avec du riz vert (*patchey areehy*); on ne s'en sert que le lendemain de sa préparation, après qu'elle est un peu fermentée.

lange il en résulte la couleur dont il s'agit. Il règne une superstition ridicule parmi plusieurs gentils ! au sujet de ce *canje aigri :* celui qui en a s'en servira lui-même tous les jours de la semaine ; mais le dimanche, le jeudi et le vendredi il en refusera à d'autres qui en manqueraient. Ce serait, disent-ils, chasser leur dieu de leur maison que d'en donner ces jours-là. Au défaut de ce vinaigre de *canje* sn peut se servir de vinaigre de *callou* (1) ou de *vin de palmier.*

« 11° On peut composer plusieurs couleurs dépendantes du rouge, qu'il est inutile de rapporter ici : il suffit de dire qu'elles doivent se peindre en même temps que le rouge, c'est-à-dire avant que de passer aux opérations dont je parlerai, après que j'aurai fait quelques observations sur ce qui précède.

« 1° Ces puits dont l'eau est âpre ne sont pas fort communs, même dans l'Inde; quelquefois il ne s'en trouve qu'un seul dans toute une ville ; 2° j'ai goûté de cette eau, je ne lui ai point trouvé le goût qu'on lui attribue, mais elle m'a paru moins bonne que l'eau ordinaire ; 3° on se sert de cette eau préférablement à toute autre, afin que le rouge soit plus beau, disent les uns, et suivant ce qu'en disent d'autres plus communément, c'est une nécessité de s'en servir, parce qu'autrement le rouge ne tiendrait pas.

« C'est d'Achen (2) qu'on apporte aux Indes le bon *alun* et les bons bois de sapan.

« Quelque vertu qu'ait l'eau âpre pour rendre la couleur rouge adhérente, elle ne tiendrait pas suffisamment, et ne serait pas belle si on manquait d'y ajouter la teinture d'*Iurbouré* : c'est ce qu'on appelle plus communément *chaiaver* ou racine de *chaia* (3). Mais avant que de la mettre en œuvre, il faut préparer la toile en la lavant dans l'étang le matin, en l'y plongeant plusieurs fois, afin qu'elle s'imbibe d'eau, ce qu'on a principalement en vue, et ce qui ne se fait pas promptement à cause de l'onctuosité du lait de buffle, où auparavant l'on avait mis cette toile. On la bat une trentaine de fois sur la pierre et on la fait sécher à moitié.

« Tandis qu'on préparait la toile, on a dû aussi préparer la racine de *chaia*, ce qui se pra-

---

(1) *Vinaigre de callou*, liqueur aigrie du fruit du cocotier.

(2) *Achen*, peut-être *Ac-Kend* ou *Ak-Kend*, ville de Perse, dans l'Irâh Persique ? Peut-être aussi *Tachhend*, ville importante de négoce de l'Asie centrale, aujourd'hui ville russe.

(3) *Chaya*, *chaïa*, *chayaver*, *chaya-ver* ou *chaya-vair* (signifiant *racine de chaya*) ; *chayver*, *rais de chaye*, *saya-ver*, *imburet-tam ; iurbouré* ou *imbouré* des Tamouls ; *ishery vello* des Telingas ; *chay-root* et *eastindia madder* des Anglais. (Le *télinga*, langue des Indes, comme le tamoul.) Racine d'une rubiacée analogue à la garance. Le chayaver est la racine de l'*Oldenlandia umbellata* (tribu des Héliotidées). — (*Oldenlandia*, nom d'un botaniste danois.)

M. Gonfreville, qui a étudié avec soin les procédés employés dans l'Inde pour l'application du *chayaver*, a fait à ce sujet des remarques propres à fixer sur cette racine toute l'attention de l'industrie. Elle donne de belles couleurs sur le coton, sur des apprêts d'huile, sans engallage, sans alun, sans mordant d'étain. L'étoffe se teint à froid ; de simples lavages à l'eau suffisent pour aviver la couleur. Cependant, il vaut mieux employer le chayaver sur coton huilé et mordancé, et faire les avivages ordinaires, qu'il supporte parfaitement bien. Cette racine possède une réaction acide qui exige l'usage d'une eau calcaire pour la teinture.

Le *chayaver* est cultivé dans plusieurs parties de l'Inde, mais surtout à la côte de Coromandel. Il est employé pour obtenir le *rouge brun de Paliacate*, généralement mis à profit pour les *chites* (sorte de *toiles peintes* des Indes Orientales imprimées en pointe, quelquefois des deux côtés, avec des planches de bois) ; pour le *rouge enfumé* des mouchoirs de Madras ; pour le *rouge vif de Maduré* pour turbans ; enfin, pour le *violet de Norpely* ou *Nerpely*, et le *noir d'Oulgaret.* (Ces deux dernières localités sont des addées ou villages près de Pondichéry, où se trouvent d'importantes teintureries.)

Mais le chayaver ne contient que le tiers ou le quart de la matière colorante que les bonnes garances renferment ; il n'y aurait donc guère lieu de s'en occuper si on ne pouvait se flatter qu'au moyen de quelques essais de culture, on pût parvenir à créer des variétés plus riches en matière colorante que celles qui sont cultivées aujourd'hui dans l'Inde.

Les racines de *chayaver* les plus estimées sont celles du nord de Poöllou, de Pata-Paléom, d'Oudry ; les moins estimées, dites *chayaver de Trinquebar*, viennent du sud de Tiriou-Kadchiour, de Catou-Katou, de Cygannodey, d'Ananda, Mangalon et Anakoide, près Trinquebar. Il en vient aussi de Tiroupoundy, de Tolossa-Patanon, de Katéry-Pounlou, de Chetty-Pounlou, près de Negapatam. — Le chayaver de Manar ou Manaar (côte de Ceylan) est aussi très-estimé. Les cultivateurs fraudent surtout la plus belle qualité ; le meil-

tique de cette manière : Prenez de cette racine bien sèche, réduisez-la en poudre très-fine, en la pilant bien dans un mortier de pierre et non de bois, ce qu'on recommande expressément, jetant de temps en temps dans le mortier un peu d'eau âpre. Prenez de cette poudre environ 3 livres et mettez-la dans deux seaux d'eau ordinaire que vous aurez fait tiédir, et ayez soin d'agiter un peu le tout avec votre main. Cette eau devient rouge, mais elle ne donne à la toile qu'une assez vilaine couleur, aussi ne s'en sert-on que pour donner aux autres couleurs rouges leur dernière perfection.

« Il faut plonger pour cela la toile dans cette teinture, et afin qu'elle la prenne bien, l'agiter et la tourner en tout sens pendant une demi-heure qu'on augmente le feu sous le vase, et lorsque la main ne peut plus soutenir la chaleur de la teinture, ceux qui veulent que leur ouvrage soit plus propre et plus parfait ne manquent pas d'en retirer la toile, de la tordre, et de la faire bien sécher. En voici la raison : quand on peint le rouge, il est difficile qu'il n'en tombe quelques gouttes dans les endroits où il ne doit point y en avoir; il est vrai qu'alors le peintre a soin de les enlever avec le doigt autant qu'il peut, mais il reste toujours des taches que la teinture de *chaïa* rend d'abord plus sensibles. C'est pourquoi, avant de passer outre, on retire la toile, on la fait sécher comme je viens de dire, et l'ouvrier recherche ces taches et les enlève le mieux qu'il peut avec un *limon* coupé en deux parties. (*Limon*, citron.)

« Les taches étant effacées, on remet la toile dans la teinture, on augmente le feu jusqu'à ce que la main n'en puisse plus soutenir la chaleur; on a soin de la tourner et retourner en tout sens pendant une demi-heure. Sur le soir, on augmente le feu, et l'on fait bouillir la teinture pendant une heure ou environ; on éteint alors le feu, et quand la teinture est tiède, on en retire la toile qu'on tord fortement, et que l'on garde ainsi humide jusqu'au lendemain. Avant que de passer aux autres couleurs, il est bon de dire quelque chose sur le *chaïa*.

« Cette plante naît d'elle-même, et on ne laisse pas d'en semer aussi pour le besoin qu'on en a; elle ne croît hors de terre que d'environ un demi-pied; sa feuille est d'un vert clair, large de près de 2 lignes et longue de 5 à 6. La fleur est extrêmement petite et bleuâtre. La graine n'est guère plus grosse que celle du tabac. Cette petite plante pousse en terre une racine qui va quelquefois jusqu'à près de 4 pieds, et ce n'est pas la meilleure : on lui préfère celle qui n'a que 1 pied ou 1 pied 1/2 de longueur.

« Cette racine est fort menue; quoiqu'elle pousse si avant en terre et tout droit, elle ne jette à droite et à gauche que fort peu et de très-petits filaments. Elle est jaune quand elle est fraîche et devient brune en séchant. Ce n'est que quand elle est sèche qu'elle donne à l'eau la couleur rouge.

Les peintres reconnaissent que la racine de *chaïa* est de bonne espèce lorsque, réduisant la racine en poussière et y jettant un peu d'eau, elle devient jaune de safran.

« Cette plante se vend en paquets secs; on en retranche le haut, où sont les feuilles desséchées et on n'emploie que les racines pour cette teinture.

« Comme la toile y a été plongée entièrement, et qu'elle a dû être imbibée de cette couleur, il faut la retirer sans craindre que les couleurs rouges soient endommagées par les opérations

---

leur chayaver, le sauvage, s'arrache par des femmes, et elles lient chaque poignée avec des *olles* qui pèsent quelquefois autant que la racine elle-même et qui est, par fraude, broyée avec le chayaver.

M. Gonfreville fait aussi connaître comme succédanés de la garance :

Le *Nona*, racine d'un arbre appelé *nona*, *noona* ou *nouna*, et, par les Portugais, *naucoul* (*Morinda citrifolia*?).

Le *Mungeet* (vulgo, *garance indienne*), rubiacée (*Rubia Munjista*), dont la tige, par une exception singulière, est plus riche que la racine en matière colorante.

L'*Ouong-koudou*, racine analogue par ses propriétés à la racine de garance.

L'*Hachrout*, ou *atchroot* du Bengale, ou encore *atch-root*, qui ne diffère guère du Nona.

Rappelons que la terminaison *ver* veut dire *racine* en indien. Ainsi *chaya-ver*, *Nona-ver*, etc., c'est-à-dire racines de *chaya*, de *nona*, etc.

(Nous ne saurions trop recommander aux teinturiers sérieux la lecture attentive des remarquables Mémoires de M. D. Gonfreville, décrivant, *de visu*, les procédés indiens. On trouvera quelques-uns de ces Mémoires reproduits tout au long dans le *Technologiste*, t. VI et VII, 1845-1846 et 1846-1847.)

suivantes. Elles sont les mêmes que celles dont nous avons déjà parlé : c'est-à-dire qu'il faut laver la toile dans l'étang, la battre 10 ou 12 fois sur la pierre, la blanchir avec des crottes de mouton, et le troisième jour la savonner, la battre et la faire sécher en jetant légèrement de l'eau dessus de temps en temps. On la laisse humide pendant la nuit, on la lave encore le lendemain et on la fait sécher comme la veille. Enfin à midi on la lave dans de l'eau chaude pour en retirer le savon et toutes les ordures qui pourraient s'y être attachées et on la fait bien sécher.

Ici la lettre décrit l'application des couleurs verte et jaune et des pinceaux employés pour cette application.

§ V

Voici des extraits d'autres lettres provenant du même recueil cité plus haut.

Ces lettres sont tantôt d'un nommé Poure, sans doute aussi missionnaire, tantôt du Père Cœur-Doux (1).

« ..... Je désirerais (2) seulement que vous pussiez donner en Europe une notion plus distincte des diverses drogues qui entrent ici dans la peinture des indiennes; ce serait rendre un service réel à nos curieux (3) d'Europe que de leur donner quelques explications sur le fruit que vous nommez *cadoucaïe* et sur la plante dont vous avez parlé sous le nom de *chaïa*. Ce sont là les deux ingrédients les plus essentiels dont le défaut de connaissance pourrait empêcher de réussir ceux qui voudraient tenter en Europe d'imiter les peintures de l'Inde.

« Le *cadoucaïe* est un vrai myrobolan dont, comme vous savez, nos droguistes distinguent jusqu'à cinq espèces. Le *myrobolan citrin*, le *myrobolan indien* ou *noir*, le *chébule*, l'*emblique*, et le *myrobolan Bellerique*. Nos Malebares ne se servent que des deux premières espèces qui ont beaucoup de sel essentiel et d'huile. Après les avoir broyés ils les mettent avec du lait de buffle. Cette espèce de lait n'est pas absolument nécessaire. J'ai éprouvé que celui de vache fait le même effet. Si c'est l'onctuosité du premier qui le rend préférable au second dans ce pays-ici, la même raison n'est pas pour l'Europe, où le lait de vache est beaucoup plus onctueux que tous les laits que l'on peut trouver dans l'Inde.

« Je ne crois pas que l'on doive attribuer l'adhérence des couleurs à cette première préparation que l'on fait ici aux toiles. Elle ne sert absolument qu'à les rendre susceptibles de toutes les couleurs que l'on veut ensuite y appliquer, lesquelles s'emboiraient ou se répandraient trop, à peu près comme fait notre encre sur ce papier qui n'est pas aluminé.

« Les Chinois ont, comme les Indiens, le secret de peindre les toiles, du moins avec la couleur rouge. Avant d'y travailler, ils y donnent les mêmes préparations qu'à leurs papiers; c'est-à-dire qu'ils les imbibent d'une mixtion d'alun et de colle extrêmement claire. Leurs ouvrages n'en sont pas moins ineffaçables quoiqu'il n'y ait ni cadou ni lait de buffle (4).

« Ce cadou ne me paraît donc avoir aucune autre utilité de celle de noircir ce premier trait dont les Malebares se servent pour marquer d'abord leur dessin, après en avoir tiré le poncis; en effet, j'ai remarqué que cette drogue n'est d'abord qu'une eau roussâtre chargée de parties vitrioliques qui ne devient noire que lorsqu'elle est appliquée sur la préparation du cadoucaïe; ainsi la noix de galle fera le même effet.

Quoique le *cadoucaïe* soit la première espèce de myrobolan (5) de nos droguistes, les Indiens

(1) *Lettres édifiantes et curieuses*, t. I, p. 153.

(2) Cette lettre est sans doute du Père (?) Poure au Père Cœur-Doux.

(3) Ce nom de *curieux* était, au milieu du siècle dernier, l'équivalent de *savants*. — Il y avait à Augsbourg une Société de naturaliste fondée en 1670, sous le titre de *Société des curieux de la nature*.

(4) Ce passage est intéressant au point de vue de l'histoire du collage du papier.

(5) D'après les auteurs modernes, les *myrabolans* (par corruption *myrobolans*) sont les fruits non mûrs de divers *Terminalia* des Indes orientales (famille des Combretacées); ils contiennent, en moyenne, 20 pour 100 de tannin.

Terminalia angustifolia, Indes, 41 pour 100 de tannin.

T. chebula, myrobolans, grands, bruns, ou *chébules*, *Harida nut*, *Kadukai-marum*, en tamoul; Indes et île de la Réunion, 15 pour 100 de tannin.

T. bellerica, myrobolans ronds; *Bedda nuts* du marché anglais; *tanikai*, en tamoul; *Bulugaha*, en singa-

ne le confondent pas comme eux sous le même nom avec des fruits produits par des arbres tout différents.....

« Les marchands indiens distinguent les *pindjou cadoucaïe* (1) qui sont des myrobolans verts et tendres et qu'on fait sécher.

« La raison de cette distinction et des différentes récoltes de *cadoucaïe* vient de la différence des eaux âpres, propres à la peinture dont on a parlé ailleurs, lesquelles ne sont pas absolument les mêmes ni si bonnes partout, et au défaut desquelles il faut suppléer par des cadoucaïes plus âpres, comme ceux ayant été recueillis avant leur maturité.

« Par exemple la qualité des eaux de Madras exige qu'on se serve de pindjous cadoucaïes, au lieu qu'à Pondichéry il faut se servir de ceux qui ont été cueillis en maturité.

« ..... Quoi qu'il en soit, il est assez étonnant que les Indiens aient découvert, dans la différence de maturité de ces fruits, le supplément au défaut de certaines eaux propres d'ailleurs à la teinture et à la peinture.

« Ces *cadoucaïes pindjous* sont d'autant meilleurs qu'ils sont plus petits. Il y en a qui ont à peine 6 lignes de longueur; ils sont les uns de couleur brune et les autres assez noirs; mais cette différence de couleur n'est qu'accidentelle et ne désigne point des espèces différentes. Comme ils ont été cueillis verts, il n'est pas étonnant que leur superficie se trouve toute couverte de rides, lorsqu'ils sont désséchés. »

« ..... Pour ce qui regarde le *chayaver*, il est visible que c'est à sa racine que les couleurs, au moins le rouge, doivent leur adhérence et leur ténacité. Avant de faire bouillir la toile peinte dans une décoction de cette racine, on ne peut impunément confier la nouvelle peinture au blanchissage; la couleur s'efface; elle ne devient suffisamment adhérente que lorsqu'elle a été suffisamment pénétré des sels « alcalis » de cette racine. »

Première façon de teindre en rouge (2). — « Pour teindre un coupon de toile de coton de 5 coudées de long, on prend d'abord la tige d'une plante nommée *nayourivi* (3), avec les branches et les feuilles que l'on fait sécher, puis brûler, pour en avoir la cendre. On met cette cendre dans un vase de terre contenant environ 9 peintes d'eau âpre, dont on a parlé ci-devant, et on la laisse infuser pendant trois heures. Alors on passe cette eau dans un linge et on en prend une quantité suffisante pour en bien mouiller et imbiber les toiles. On délaye des crottes de brebis de la grosseur d'un œuf, auxquelles on joint la valeur d'un verre ordinaire de levain dont on trouvera ci-après la composition.

« Enfin on verse sur le tout une *serre* (3) d'huile de *gergelin* (4). Lorsque toutes ces dro-

---

lais; *Badamier* de Maurice et de la Réunion, croissant aux Indes orientales et occidentales, 9 pour 100 de tannin.

T. citrinum, myrobolans citrins.

Myrobolans indris, ou *myrobolan indien*, ou *noir?*

T. mauritiana, faux benzoin de la Réunion.

T. tomentosa, des Indes, fournissant l'extrait dit *asacum extract.*

T. pista, Indes.

Quant aux *myrobolans embliques*, ou *Nelli-fruit* du Ceylan, ce sont les fruits d'une Euphorbiacée, le *Phyllantus emblica.*

Il y a aussi, dans la famille des Conifères, le *Tanekahi bark* (*Phyllocladus trichomoïdes*), usité comme matière tannante dans la Nouvelle-Zélande.

(Extrait de la *Classification de 250 matières tannantes*, par M. Bernardin, le savant conservateur du Musée commercial-industriel de la maison de Melle-lez-Gand [Belgique], 1872.)

(1) *Cadoucaie pindjous*, ou *pindjous-cadoucaie*, sont les myrobolans que Gonfreville désigne par *Kadoucaie-Pingie.* — Les fleurs de myrobolans sont désignées par le nom de *Kadoucaie-poo.*

(2) *Lettres édifiantes et curieuses.*

(3) Cendres de *nayourivi* ou *naiourivy* (*Achyranthes atropurpurea*), ou *cadelari hérissé.* — Les cendres du nayourivi donnent une solution alcaline, à laquelle on ajoute des *crottes de brebis* ou *de cabri* et de l'*huile de gergelin;* c'est, en un mot, une *huile tournante animalisée* qu'on prépare.

(3) *Serre*, mesure cylindrique de 3 pouces de diamètre et d'autant de profondeur. — C'est aussi un poids indien qui équivaut à 9 de nos onces. — Une *serre* d'huile de gergelin pèse 368 grammes.

(4) *Huile de gergelin*, comme on l'appelle aux Indes du terme portugais, n'est autre chose que l'huile de

gues ont été bien délayées, si l'infusion de cendre est bonne, l'huile rendra l'eau blanchâtre et ne surnagera pas. Le contraire arriverait si les cendres étaient mêlées avec celles de quelque autre bois que le *nayouriri*. Cette préparation faite, on y trempe la toile, qu'on pétrit bien dans le fond du vase et on la laisse ensuite ramassée pendant douze heures, c'est-à-dire du matin au soir. Alors on verse dessus un peu d'eau de cendres simple, afin d'y entretenir l'humidité nécessaire pour pouvoir, en la pétrissant encore, la pénétrer dans toutes ses parties; après quoi on la laisse encore ramassée dans le fond du même vase jusqu'au lendemain matin.

« Ce second jour on agite la toile et on la pétrit comme la veille, de façon qu'elle se trouve humectée également. Ensuite l'ayant tordue et secouée plusieurs fois, on l'étend au soleil le plus ardent, jusqu'au soir qu'on la replonge, et qu'on l'agite dans la même préparation qu'on a eu soin de conserver, dans laquelle on l'a laissée passer la nuit. Mais comme cette préparation se trouve diminuée, on remplace ce qu'elle a perdu par de l'eau de cendre simple qui la rend à la fois plus liquide et plus propre à embrasser toutes les parties de la toile. L'opération dont on vient de parler doit se répéter pendant huit jours et huit nuits. Voyons en quoi consiste ce levain dont nous avons promis la composition.

« Ce levain n'est autre chose que de l'eau âpre dans laquelle on a fait infuser des cendres de *nayouriri*, à laquelle on a joint la *fiente de cabri* et l'*huile de gergelin* et qu'on a laissée fermenter pendant deux fois vingt-quatre heures. On conserve ce levain dans des vases de terre et on s'en sert chaque fois qu'on veut préparer les toiles, ainsi qu'on vient de le voir. La toile ayant donc été préparée pendant huit jours et huit nuits, on la lave dans l'eau où l'on a fait infuser des cendres ordinaires pour en tirer l'huile, jusqu'à ce qu'elle blanchisse un peu et de là dans de l'eau simple, mais toujours âpre, ensuite on la fait sécher au soleil; pendant les préparations dont on a parlé, on fait sécher et pulvériser de la feuille de *cacha* (1).

« On en prend une serre qu'on détrempe dans de l'eau âpre toute simple, et en quantité suffisante pour en bien imprégner la toile, que l'on agite cinq à six fois et qu'on laisse passer la nuit dans cette eau. Ceci ne se fait qu'une fois. Le lendemain matin on tord la toile, et l'on en exprime l'eau à un certain point; ensuite on la fait sécher au soleil jusqu'au soir. Cette préparation qui lui donne un œil jaunâtre étant achevée, on passe à la suivante.

« Après avoir fait sécher et pulvériser la peau ou l'écorce des racines d'un arbre nommé *nouna* (2) par les Indiens et *naucoul* par les Portugais de ce pays-ci, on prend une serre de cette poudre, et l'on y agite pareillement la toile, et on l'y laisse aussi passer la nuit pour l'en retirer le lendemain, la tordre et la faire sécher, jusqu'au soir qu'on la replonge dans la même eau. Elle y passe une seconde nuit et on la retire le troisième jour pour la faire sécher. Cette dernière préparation lui communique une couleur rougeâtre, à laquelle le *chayver* donne la force et l'adhérence.

« Pendant qu'on prépare la toile comme on vient de le dire, on doit aussi préparer les racines de chayaver, ce qui consiste à les émonder, à rejeter les extrémités du côté du gros bout, de la longueur de 1 pouce, à hacher le reste de la longueur de 5 à 6 lignes, pour le piler plus facilement dans un mortier de pierre, en quantité à peu près d'une serre; enfin, à

---

sésame. (*Sesamum indicum*, sésame rouge, *kourellou* ou *koorelloo* des Indes; *S. orientale*, sésame blanc, *périllou*, et sésame noir, *vellilou*; famille des Bignonacées.) — A défaut de cette huile, les Indiens se servent de saindoux liquéfié, matière grasse souvent encore employée dans les fabriques russes de rouge turc.

(1) Le *cacha*, et d'après D. Gonfreville *cassa* (*Memecylon tinctorium?*) est un grand arbre commun aux Indes, et dont la feuille est d'une consistance assez semblable à celle du laurier, mais plus moelleuse, plus courte et plus arrondie par le haut. Sa fleur est bleue.

(2) Le *nouna*, ou *nona*, ou *noona*, est un grand arbre dont les feuilles sont longues d'environ 3 pouces 1/2 et larges de 15 lignes. Son fruit est à peu près de la grosseur d'une petite noix recouverte d'une peau verte, contenant dans des cellules cinq à six pépins ou noyaux. Les Malébares mangent de ce fruit en *acharti*, c'est-à-dire préparé de la même manière que les cornichons. Rappelons que c'est de la racine de *noona* que les Indiens se servent en teinture, conjointement avec la racine de chaya-ver, ou en remplacement de cette dernière.

l'humecter avec de l'eau simple, tant pour former une espèce de pâte de cette racine que pour empêcher que la poussière ne s'élève et se perde.

« Ce chayaver ainsi préparé, on le délaye dans environ 9 pintes d'eau simple. On y plonge et agite la toile qu'on y laisse passer la nuit. Le lendemain matin on la tord fortement et on la fait sécher au soleil pendant huit jours consécutifs. Chacun de ces huit jours charge de plus en plus cette toile de couleur, qui parvient enfin à un rouge foncé.

« Les huit jours expirés, on prend deux serres de la même poudre de chayaver, qu'on met dans un autre vase de terre avec environ 10 pintes d'eau, qu'on fait chauffer sur un feu modéré, jusqu'à ce que l'eau s'élève un peu, et, quand l'eau bout bien fort, on retire le bois qui restait sous le vase, qu'on laisse sur la braise pendant dix-heures sans le toucher ou alimenter le feu par de nouveau bois.

« Pendant toute cette opération, on a grand soin d'agiter la toile avec un bâton, afin que la teinture en pénètre mieux toutes les parties. Les dix-huit heures passées, on retire cette toile, on la lave dans de l'eau simple et fraîche, et ensuite on la suspend pour la faire sécher, et, de cette façon, la toile est rouge foncé, de la première sorte.

« Une remarque à faire est que quand on a commencé une teinture avec une sorte d'eau, il ne faut plus les changer, mais s'en servir dans toutes les opérations jusqu'à la fin. Les plus fraîches racines du chaya ou chayaver sont les meilleures, fussent-elles tirées de la terre le jour même, pourvu qu'elles aient le temps de sécher, ce qui se peut faire bien promptement, vu la finesse de cette racine. Cependant, au bout d'un an, elles sont encore bonnes, et même leurs qualités existent encore après trois ans, mais elles diminuent toujours de bonté. »

Seconde façon de teindre la toile en rouge (1). — « Pour teindre un coupon de toile de 5 coudées de longueur, on commence par la faire blanchir, après quoi on prend 2 cadoux pour chaque coudée de toile, on en tire les noyaux et on broie les fruits sur une pierre avec un cylindre, ayant attention de l'humecter avec de l'eau âpre, de façon que le tout forme une espèce de pâte plus sèche que liquide, que l'on délaye dans de l'eau, en quantité suffisante, pour bien humecter la toile qu'on a à teindre. Cette toile ainsi humectée, on la tord légèrement pour qu'elle ne soit pas trop desséchée; puis, après l'avoir secouée, on l'étend à l'ombre, où on la laisse sécher. Cette préparation lui a donné un œil jaunâtre, la dispose à recevoir la couleur du chayaver et l'y attache plus intimement.

« La toile étant ainsi apprêtée, on prend un vase de terre, dans lequel on fait un peu chauffer environ une pinte d'eau. On y verse un *palam* d'alun pulvérisé, qui fond sur-le-champ, et aussitôt on retire de dessus le feu le vase dans lequel on verse 2 ou 3 pintes d'eau fraîche; ensuite on étend la toile sur l'herbe, au soleil, et on prend un chiffon de linge net, que l'on trempe dans cette eau, et que l'on passe sur le côté apparent de cette toile d'un bout à l'autre, en retrempant, d'instant en instant, le chiffon dans l'eau. On en fait ensuite autant à l'autre côté de la toile, et on la laisse sécher; puis on la porte à l'étang, dans lequel on l'agite trois à quatre fois, pour enlever une partie de l'alun et étendre plus également le reste. De là on va l'étendre encore sur l'herbe, où on lui donne une seconde couche d'alun, de la même façon qu'on vient de le dire, et on la laisse sécher.

On observe seulement cette dernière fois qu'il ne faut pas que la toile soit absolument sèche pour lui donner la seconde eau d'alun, sans doute afin que celle-ci s'étende plus facilement et plus également.

Cette double opération étant finie et la toile bien sèche, on la reporte à l'étang, où on la plonge une vingtaine de fois, en la frappant chaque fois d'une dizaine de coups, sur des pierres de taille placées exprès sur le bord de cet étang; ce qui se fait en fronçant la toile et en la ramassant dans la main par un côté de ses lés, et en reprenant ensuite le côté de l'autre lé. On frappe la toile en empoignant la toile par les plis qu'on a fait passant l'extrémité à celle qu'on bat, jusqu'à ce que cette toile ait été frappé deux cents fois. Cette toile ainsi lavée, on l'étend au soleil, et on la laisse sécher.

---

(1) *Lettres édifiantes et curieuses.*

« Alors on prend la quantité de 5 livres 1/2 de racine de chayaver qu'on prépare ainsi qu'il est marqué ci-devant, et qu'on verse dans un grand vase de terre, contenant environ 15 pintes d'eau plus que tiède, mais qui ne bouillonne pas encore; ayant bien remué cette eau pendant une demi-heure, on y plonge la toile, après quoi l'on augmente le feu, de façon à faire fortement bouillir pendant cinq heures le tout, qu'on laisse encore trois heures sur le feu, tel qu'il est, sans y mettre d'autre bois pour l'entretenir.

« On observera, pendant cette préparation, de soulever et de remuer la toile avec un bâton au moins de demi-heure en demi-heure, afin qu'elle puisse être plus facilement et plus également pénétrée de la teinture.

« Les huit heures expirées, on retire la toile du chayaver, pour la secouer, la tordre, et la laisser ramassée sur elle-même pendant une nuit. Le lendemain matin, l'ayant lavée à l'étang pour en détacher les brins de chayaver, et les autres ordures, on la fait sécher au soleil en l'étendant bien; moyennant quoi cette toile se trouve teinte en rouge..... »

« Une troisième façon de teindre la toile en rouge, cette fois avec le *bois de sapan* ou de *Brésil*, n'indique nullement l'huile ou les corps gras pour la préparation de la toile.

« Le teinturier, dit le Père Cœur-Doux, m'a assuré qu'il valait mieux se contenter de secouer la toile que de la tordre, comme le dit le mémoire en parlant de la première opération, suivant laquelle on l'a laissée dans le fond du vase pendant la nuit. Il m'avertit encore qu'il pouvait arriver que la toile que l'on prépare n'eût pu bien sécher soit à cause de la pluie, dont il faut préserver les toiles qu'on prépare ou pour quelque autre raison; et qu'en ce cas, au lieu de la remettre dans l'eau, ainsi qu'il est dit, il faudrait attendre au lendemain pour la faire sécher plus parfaitement, après quoi on la remettrait dans de l'eau pour y passer la nuit.

On doit conclure de la dernière remarque qu'il peut arriver des circonstances et des saisons où l'opération de faire sécher et retremper la toile doit se répéter non-seulement huit jours et huit nuits, mais encore davantage. La seule difficulté est de connaître combien de fois il faut la réitérer, outre l'usage et le coup d'œil de l'ouvrier par lequel il connaît si la toile a a acquis le degré de préparation convenable; il peut se servir du moyen suivant. Il faut user sur une pierre humectée un peu de *safran bâtard*, ou *terra merida* (1), dont on fait grand usage aux Indes pour les ragoûts. On prend un peu de l'espèce de pâte qui en résulte et on la met sur un coin de la toile, laquelle prend une couleur rouge, si elle est suffisamment préparée; dans le cas où elle ne le serait pas, elle ne le teint point en cette couleur; mais c'est surtout au coup d'œil de l'ouvrier à juger si cette préparation, qui est une espèce de blanchissage, est suffisante. Plus la toile est devenue blanche, mieux elle est préparée. Cette preparation est, en effet, une espèce de blanchissage, parce qu'effectivement le coupon de toile crue que l'on prépare devient blanc par ces opérations. Il ne faut pas oublier qu'elles devaient se faire également, pour teindre en rouge, sur une toile déjà blanche.

(*La suite à la prochaine livraison*).

---

(1) Ne serait-ce pas plutôt *terra merita*, un des anciens noms de la racine de curcuma. Cette dénomination de *safran bâtard*, employée par le Père Cœur-Doux, doit correspondre en effet au *curcuma*, encore désigné sous les noms de *souchet*, ou *safran des Indes*, *terra merita*, *Kiang-Heang*, du chinois (famille des Scitaminées, et, d'après Linnée, genre des Zinzibéracées), qui pousse à l'état sauvage aux Indes orientales, en Chine, à Madagascar, aux îles Barbades, et qu'on cultive avec succès à Tabago, à Java, à Batavia, etc. Elle est employée en effet dans l'Inde comme assaisonnement. Elle est tonique, diurétique, stimulant et antiscorbutique.

LES PRODUITS CHIMIQUES A L'EXPOSITION DE VIENNE

Par M. E. Kopp (1).

(*Suite et fin.*)

Traduit et complété par M. Nœlting, ex-préparateur de chimie technologique à l'École polytechnique de Zurich.

SECTION V

EXPOSITIONS DES DIFFÉRENTS PAYS

En dehors des exposants de matières colorantes, dont nous avons déjà parlé, nous citerons les suivants :

1° France.

Dubosc et Comp., au Havre. Bois de teinture moulus ; extraits solides fort beaux.

Casthelaz, à Paris. Collection de couleurs d'aniline et de matières premières de l'industrie tinctoriale. Acide picramique, acide picrique et picrates, acide chloroxynaphtalique et sels, acide phtalique, phtalimide, acide benzoïque préparé avec la naphtaline, sesquichlorure de carbone, binitrobenzine, anthracène purifié à l'esprit de bois.

Bardy et Dusart, à Paris. Riche collection de dérivés de l'aniline, présentant le plus haut intérêt au point de vue scientifique, et pour l'histoire du développement de l'industrie des couleurs d'aniline.

Méthylaniline préparée par l'action du nitrate de méthyle sur l'aniline. — Diméthylanilines préparées par l'action de l'esprit de bois sur le chlorhydrate d'aniline.

Méthyldiphénylamine, bleu de méthyldiphénylamine, soluble à l'alcool et à l'eau.

Diphenylamine préparée par l'action de l'acide phénylsulfureux sur l'aniline entre 225 et 235 degrés. Cette réaction inattendue a été contestée par MM. Girard et de Laire ; en effet, il n'est pas probable qu'elle puisse avoir lieu avec l'acide phénylsulfureux ordinaire

$$C^6H^4\begin{cases} - OH \\ SO^3H \end{cases}$$

mais si, comme MM. Bardy et Dusart le prétendent, il se forme vraiment par l'action de l'acide sulfurique sur le phénol, entre 160 et 170 degrés le sulfate de phényle $C^6H^5O\,SO^3H$, la production de diphénylamine serait parfaitement normale ; comme M. Orlowsky vient de préparer le sulfate de phényle pur par l'action de l'acide chlorosulfureux

$$SO^2\begin{cases} - OH \\ - Cl \end{cases}$$

sur le phénol, il sera très-facile de vérifier le point en question.

On obtiendrait la diphénylamine encore par l'action du chlorhydrate d'aniline sur le phénol en présence de l'acide chlorhydrique et de la benzine chlorée et iodée sur l'aniline, dans un tube chauffé au rouge.

Phénols (phénol ordinaire, crésylol, naphtol) préparés par l'action de la potasse à 310 et 320 degrés sur les chlorures, bromures et iodures des radicaux correspondants.

Si en répétant ces expériences d'autres expérimentateurs n'ont pu les confirmer, il serait possible qu'ils n'eussent pas travaillé dans les mêmes conditions de température et de pression ; dans les conditions ordinaires, en effet, les corps en question ne réagissent point l'un sur l'autre. Mais quand nous nous rappelons que MM. Merz et Schellenberger viennent d'obtenir le benzonitrile et le naphtonitrile par l'action du ferrocyanure de potassium sec sur les chlorures

(1) Voir *Moniteur scientifique*, numéros de mars, avril, mai, juin, juillet, août et décembre 1874, et numéros de février, avril, mai, juin, octobre et décembre 1875.

de phényle et de naphtyle, à 400 degrés, les réactions intéressantes de MM. Bardy et Dusart doivent nous paraître moins anormales. Il serait fort à désirer qu'elles fussent encore répétées par d'autres chimistes.

Dibenzilaniline, vert de dibenzylaniline, naphtol, jaune de naphtol, etc., etc.

Guinon fils et Comp., à Lyon. Belle collection de matières colorantes et artificielles, azuline, coralline, extraits de bois de teinture, laques, etc.

Guinon jeune et Picard, à Lyon. Coralline et laques de coralline d'une grande beauté, safranine, cudbear, extraits d'orseille. Tous les produits de cette maison portaient le cachet d'une fabrication extrêmement soignée.

Hardy-Milori, à Paris. Collection très-riche des couleurs les plus différentes. Beaux jaunes, bleus et verts, connus dans le commerce sous le nom de jaune-Milori, etc. Carmin et laques de carmin de qualité supérieure; belles laques préparées avec les différentes couleurs d'aniline.

Huillard et Marquet, à Paris. Orseille et extraits d'orseille; beau bleu de cobalt, employé dans la fabrication des billets de banque français. Jaune et orange de cadmium, carmin d'indigo.

Meissonnier, à Paris. Extraits de bois de teinture, orseille, extraits d'orseille, orcine, orcéine, extraits de garance.

Alizarine et purpurine cristallisées extraites de la garance. Quercétine.

Girard et de Laire, à Paris (Société Phényline). Série fort intéressante de dérivés de l'aniline, safranine, bleu de diphénylamine, chlorhydrate de violaniline et de mauvaniline, mauve, vert, etc.

On doit à MM. Girard et de Laire la méthode, presque seule usuelle aujourd'hui, de la fabrication de la fuchsine au moyen de l'acide arsénique, la préparation de la diphénylamine et une foule d'autres préparations et réactions intéressantes et importantes pour l'industrie des couleurs d'aniline.

Poirrier, à Paris. Exposition magnifique, sans contredit la plus belle de toute la section française.

Les matières colorantes étaient contenues dans de grands vases en cristal, dont le piédestal était revêtu de velours teint avec la couleur contenue dans le vase, de manière que le spectateur pouvait toujours se rendre compte de la nuance qu'elle produit sur les étoffes.

En haut de l'armoire on voyait une grande table couverte de magnifiques cristaux de fuchsine, d'une beauté et d'une grandeur extraordinaires.

Violets de méthylaniline dans les nuances les plus diverses, violets bleuâtres au benzyle magnifiques, vert lumière au méthyle, violet de Hofmann à l'iodure d'éthyle, bleu d'aniline, grenat de chrysotoluidine, mono et diéthylaniline, chlorure de benzyle, dibenzylaniline, chlorhydrate de chysotoluidine, extraits d'orseille, cubdear, etc.

C'est à la maison Poirrier et à ses chimistes, MM. Charles Lauth, Bardy et autres, qu'on doit, comme nous l'avons déjà mentionné, la fabrication industrielle des violets et verts de diméthylaniline qui, tout en émancipant l'industrie de ces couleurs de l'emploi de l'acide arsénique, de l'iode et du phosphore, en a en même temps augmenté la beauté et diminué le prix.

Luthringer, à Lyon. Géranosine et soies teintes au moyen de cette couleur.

Coez et Comp., à Saint-Denis, et Kaulek, à Puteaux. Laques de bois de teinture et extraits liquides pour la teinture et l'impression.

Leplat, à Sèvres. Carmin de safflor ou carthamine.

Latry, à Paris. Blanc de zinc, jaune de zinc (chromate), vert de Rinnmann.

2° Allemagne.

La fabrication des matières colorantes artificielles en Allemagne a pris un développement considérable et a surpassé celle de tous les autres pays, même de la France et de l'Angleterre.

En 1862, la production totale de couleurs d'aniline dans tous les pays était estimée à envi-

ron 10 millions de francs; en 1867 déjà à 30 millions; en 1873 à 40 millions; les prix avaient été considérablement réduits et la production s'était élevée à quarante-deux fois de ce qu'elle était en 1862.

L'industrie de l'alizarine a fourni en 1873 déjà 1,100,000 kilogrammes de pâte, de 10 à 15 pour 100, d'une valeur de 15 millions de francs, et dont 750,000 revenaient à l'Allemagne et 300,000 à l'Angleterre. Depuis, ces chiffres se sont, pour l'Allemagne du moins, encore accrus considérablement. L'alizarine allemande s'exporte dans tous les pays européens et en Amérique. L'industrie de l'alizarine a commencé à prendre pied à Bâle, en Suisse, et promet de s'y développer de manière à lui présager un grand avenir.

Parmi les exposants allemands de couleurs artificielles nous citerons les suivants :

Otto Bredt et Comp., à Barmen. Usine fondée en 1855. Couleurs d'aniline, orseille, indigo, cochenille; comme spécialités, carmin d'indigo et de safflor; mordants divers, acide picrique, etc.

Kalle et Comp, à Bieberich. Fondé en 1863. Production considérable de couleurs d'aniline de tous genres. 76 ouvriers, 4 machines et 4 chaudières à vapeur.

Pommier, à Neuschœnefeld, près de Leipzig. Fondé en 1856. Préparations d'orseille et d'indigo. Couleurs à base d'étain, de fer, de plomb et de cuivre.

Barkowski, à Berlin. Fondé en 1856. Couleurs d'aniline; préparations d'indigo, albumine, produits chimiques pour la teinture et l'impression. 6 chaudières à vapeur.

Otto Starke, à Leipzig. Préparations d'indigo.

Wurtz Th., à Leipzig. Fondé en 1856. Belle exposition de matières colorantes pour la teinture et l'impression Spécialités, aurine, coralline, acide picrique, extraits d'orseille et de bois de teinture. 38 ouvriers.

Meister, Lucius et Bruning, à Höchst. Exposition très-riche et très-brillante de toutes les matières premières, des produits intermédiaires et des produits achevés de l'industrie de l'aniline et de l'alizarine artificielle. Diverses sortes d'aniline, aniline chimiquement pure, diméthylaniline, pseudotoluidine, toluidine cristallisée, diphénylamine, etc. Beau choix de presque toutes matières colorantes dérivées de l'aniline, violet et vert de diméthylaniline. Fuchsine préparée d'après un procédé nouveau à la nitrobenzine sans acide arsénique, bleu de diphénylamine, grenadine, chrysotoluidine, jaune de Giséla. — Anthracène brut et raffiné, magnifique anthraquinone. Diverses sortes d'alizarine artificielle, alizarine cristallisée préparée par sublimation ou par cristallisation de la benzine.

Gessert, à Elberfeld. Très-belle exposition. Anthracène, anthraquinone, alizarine artificielle, isopurpurine, etc. Les diverses sortes d'alizarine, avec nuances bleuâtres, violettes, rougeâtres ou jaunes, étaient exposées non-seulement en pâte, mais encore à l'état cristallisé. De nombreux échantillons d'étoffes teintes ou imprimées avec l'alizarine artificielle montraient les nuances qu'on peut obtenir au moyen de ce corps, et donnaient en même temps une idée de l'emploi étendu qu'il a déjà trouvé.

Jæger, à Barmen. Fondé en 1823. Couleurs d'aniline; beau carmin de safflor ou de carthame.

Aumuller, à Munich. Belle collection de couleurs à l'aquarelle.

Heyl frères et Comp., à Charlottenbourg, près de Berlin. Riche exposition de couleurs de tout genre, surtout à base de chrome de blanc fixe, de laques, etc., se distinguant aussi bien par la variété des nuances que par le bon goût de l'arrangement. Valeur de la production 280,000 thalers. 100 a 130 ouvriers. 5 machines à vapeur d'une force de 50 a 60 chevaux.

Geitner et Comp., à Schneeberg. Fondé en 1815. Couleurs minérales (sulfure de cadmium), couleurs pour la porcelaine.

Société anonyme saxonne. Fondée en 1871. Couleurs minérales brutes et raffinées, couleurs chimiques. 263 ouvriers; 2 chaudières et 2 machines à vapeur.

Dubois (fondé en 1830) et Lucas (fondé en 1846), à Hirschberg, en Silésie. Fabrique de cinabre et de cires à cacheter.

Gademann et Comp., à Schweinfurth. Fondé en 1792. Fabrication de céruse et de couleurs pour la peinture. Jaune, orange et rouge de chrome, vert à base de cuivre et d'arsenic (vert

de Schweinfurth), carmin, laques écarlates. Exposition de toutes ces couleurs, sur des verres de montre, fort bien arrangée.

Peters, à Chemnitz. Fondé en 1811. Couleurs d'orseille et d'aniline (surtout vert à l'iode). Belle exposition comprenant les matières premières, les produits intermédiaires et les marchandises achevées. Valeur de la production 263,000 thalers. 40 ouvriers; 2 machines à vapeur.

Jænecke et Schneemann, à Hanovre. Fondé en 1843. Couleurs de toutes sortes pour la typographie et la lithographie ; vernis.

Springmann, à Osnabrück. Fondé en 1838. Bleu de Brême, couleurs de chrome.

Knapp, à Strasbourg (Alsace). Fondé en 1851. Belle exposition de couleurs de bronze et de brocat de nuances diverses.

Sattler, à Schweinfurth. Fondé en 1808. Céruse, couleurs minérales (terre de Sienne), vert de Sweinfurth, vert au zinc, laques, encres à imprimer. Spécialité : fabrication de moulins à couleurs et de machines à pulvériser. 170 ouvriers. Valeur de la production, 450,000 florins.

Huber, à Munich. Fondé en 1777. Belle exposition de laques, carmin.

Fabrique badoise d'aniline et de soude, à Mannheim, Ludwigshafen et Stuttgard. Fondée par l'association des maisons bien connues de MM. Siegle et Knosp, à Stuttgard, avec l'ancien établissement de Mannheim.

Cette maison a l'avantage de posséder parmi ses directeurs M. Caro, dont les profondes connaissances théoriques et la grande expérience pratique le placent au premier rang des chimistes industriels.

Exposition magnifique des couleurs les plus diverses : rouge, violet, bleu, vert, parme, phosphine, chrysotoluidine, orange palatin, induline, brun de Bismarck (à base de phénylène-diamine) safranine, alizarine artificielle, laques de garance, carmin fort beau.

Comme Meister, Lucius et Brüning, cette maison a pendant quelque temps fabriqué la fuchsine à la nitrobenzine; mais, paraît-il, elle est pourtant revenue à l'acide arsénique.

Le vert au méthyle se préparerait par l'action du chlorure de méthyle sur le violet.

Depuis une année environ cette maison livre au commerce une nouvelle couleur rouge, l'éosine, dérivant de l'acide phtalique et de la résorcine, deux corps qui autrefois étaient des produits de laboratoire très-coûteux et très-difficiles à préparer et que maintenant on y fabrique par centaines de kilogrammes.

Eichel, à Eisenach. Fondé en 1806. Belle exposition de couleurs minérales et de laques des nuances les plus différentes. Spécialités : céruse, acétate de plomb, cinabre, couleur de chrome, bleu et vert de Brême, orange de minium, chlorure basique de cuivre hydraté bleu, vert-Guignet, carmin, etc. Valeur de la production : 500,000 thalers, 200 ouvriers, 6 chaudières et 6 machines à vapeur.

Comme c'était à prévoir, l'Allemagne avait exposé des quantité considérables d'outremer de toutes les nuances : bleu foncé, bleu clair, bleu violet, vert et même violet.

Les expositions les plus remarquables étaient les suivantes :

Fabrique d'outremer de Heidelberg. Fondée en 1859. 56 ouvriers,

Holzapfel, près de Cobourg Fondé en 1760. En dehors de l'outremer cette maison fabrique du bleu d'acier et du bleu de Paris. Valeur de la production : 200 000 florins, 44 ouvriers.

Reinhard Hoffmann. Fabrique de Marienberg, fondée en 1852, 119 ouvriers.

Fabrique d'outremer de Kaiserslautern. Fondée en 1857. 82 ouvriers. Production : 800,000 kilogrammes.

Theunert et Gechter, à Chemnitz. Fondé en 1856.

V. Waitz, heritiers, à Cassel. Fondé en 1843. 70 ouvriers.

Meyer, à Hanovre.

Leverkus, à Nuremberg. Fondé en 1834. 184 ouvriers. Outremer violet.

Zeltner, à Nuremberg. Fondé en 1838. 148 ouvriers. 1,135,000 kilogrammes par an.

Curtius, à Duisbourg. Fondé en 1848. 100 ouvriers.

Buchner, à Darmstadt. Fondé en 1842. 95 ouvriers. Spécialité : outremer résistant à l'alun.

Fabrique d'outremer Sophienau (Saxe-Meiningen). Fondée en 1856. 81 ouvriers.

3° Autriche et Hongrie.

En Autriche, la fabrication de matières colorantes artificielles n'a pas encore pris pied, ou n'est du moins que dans son enfance; l'industrie des couleurs se borne à l'exploitation des couleurs minérales et des couleurs naturelles, principalement du bois de teinture.

Adler, à Vienne. Extraits de galles, cachou préparé.

Anreiter, à Vienne. Couleurs pour aquarelles et estampilles.

Komarek, à Pilsen. Fabrication d'encres et de noir de fumée.

Nejedli, à Vienne. Couleurs chimiques. Coralline, carmin, laques de bois de teinture, préparation au chrome.

Neuber, à Vienne. Matières colorantes, cachou préparé, bois de teinture.

Œsinger, à Rostok, près de Prague. Extraits de bois de teinture, laques.

Paudler, à Dobern (Bohême). Couleurs pour papiers peints.

Richter, à Herrnskeretschen (Bohême). Extraits d'oseille, carmin d'indigo.

Ripka, à Brünn. Bois de teinture.

Schneider, à Neukirchen. Outremer.

Setzer, à Weitenegg (Basse-Autriche). Outremer.

Trepinz, à Kaltenbrunn (Corinthie). Bois de teinture.

Wuste, à Baden (Basse-Autriche). Couleurs pour la typographie et la lithographie.

4° Angleterre.

L'Angleterre, dont la fabrication de couleurs en tout genre est si considérable, n'avait pour ainsi dire point exposé dans cette branche. En dehors de quelques exposants de couleurs pour l'aquarelle ou la peinture en bâtiments, il n'y avait à remarquer que :

Carson, de Londres. Couleurs pour le fer, le garantissant de la rouille; couleurs pour bois et matériaux poreux; vernis.

5° Belgique.

En Belgique il y avait :

Max Singer, à Tournay. Indigoline, viridine, jaune d'or et de citron, rouge de Sedan, brun de Vienne soluble, gris d'Alsace, jaune de Georgine, vert de l'empereur François.

Schlumberger, à Saint-Jean-Molenbeck, près de Bruxelles. Couleurs préparées pour l'application sur coton et cuir; grenat, nankin, xanthine, bleu préparé, gris d'aniline, orseilline, un bleu appelé *indigo artificiel*, etc.

6° Pays-Bas.

Grootz, à Westzoon. Smalte, bleu minéral.

Schontang, à Rotterdam. Céruse.

7° Espagne.

A. et F. Castillo-Westerling de Las-Palmas (îles Canaries). Cochenille.

Davidson de Santa-Cruz (Canaries). Cochenille.

Ramon Monroig, à Barcelone. Garancine, pincoffine, extraits de bois de teinture.

8° Italie.

Bassolini, à Milan. Couleurs minérales, laques.

Lepetit et Dollfuss, à Suza. Extraits de bois de teinture et de marronnier. Bonne fabrication.

Usigli et Comp., près d'Arezzo. Céruse.

Plusieurs exposants de terre de Sienne.

8° Russie.

Spiess, à Varsovie. Couleurs pour l'aquarelle, laques.

Berg, à Odessa. Céruse, vernis, laques.

Mentionnons encore, quoique n'ayant pas exposé :

P.-A. Solowieff, à Kirjeatsch. Fabrique d'alizarine artificielle, récemment établie.

10° Suède.

Becher, à Stockholm. Belle exposition de couleurs pour la peinture à l'huile; laques.

11° Suisse.

Rueff (F.-H.) et fils, à Burgdorf (canton de Berne). Établissement fondé en 1855, restauré en 1866.

Fabrication considérable de céruse d'après le procédé hollandais, avec une production annuelle d'une valeur de 150,000 à 200,000 francs. 30 à 40 ouvriers, machine à vapeur de 20 chevaux, qui chauffe en même temps les ateliers et les étuves. Céruse chimiquement pure en poudre de qualité excellente, oxyde de plomb brut; un rouleau de plomb tel qu'on l'emploie pour l'oxydation. Céruse qualité inférieure, additionnée de sulfate de baryte; pâte de céruse triturée avec de l'huile de lin. Tous les produits étaient de qualité excellente. La maison s'efforce de la façon la plus louable à garantir la santé des ouvriers; partout, où cela était possible, on a remplacé la main-d'œuvre par des machines, et on a fait des dispositions convenables pour empêcher la production de poussière, ou pour l'enlever au plus vite.

F.-R. Geigy, à Bâle. Maison fondée en 1850, depuis 1853 en possession de M. Geigy; une des plus considérables du continent pour la fabrication d'extraits de bois de teinture, de carmin, d'indigo et de couleurs artificielles. Production annuelle : 3 à 4 millions de francs. 126 ouvriers, 4 machines à vapeur, ensemble de 450 chevaux.

L'exposition, arrangée avec beaucoup de goût, comprenait les produits suivants :

Méthyl et diméthylaniline; diphénylamine bien cristalisée; méthyldiphénylamine liquide et presque incolore; violets de méthylaniline; vert foncé de méthylaniline; bleu de diphénylamine et de méthyldiphénylamine à reflet cuivreux magnifique; safranine; bleu à l'alcali; bleu lumière soluble; anthracène; anthraquinone cristallisée orange, et en belles et longues aiguilles jaunes; monoxyanthraquinone jaune claire; isopurpurine cristallisée jaune-rougeâtre; alizarine artificielle en pâte desséchée, de couleur brune, et sublimée en belles aiguilles.

La maison avait exposé non ses produits ordinaires, mais, à l'exception du violet de méthyle, c'étaient toutes des nouveautés qui n'avaient encore paru à aucune exposition antérieure; ils montraient donc, de la manière la plus brillante, les progrès réalisés dans cette industrie depuis 1867. Le bleu de méthyldiphénylamine (d'après le brevet de Bardy et Dusart) n'était alors livré au commerce par aucune autre fabrique.

Les extraits, pour la plupart liquides, 20° Baumé, fabriqués d'après des méthodes perfectionnées, provenaient des graines jaunes de Perse et d'Avignon; des bois de Cuba, de fustet, du Brésil et de Campêche, ainsi que des racines de l'épine-vinette.

Tout le monde connaît les mérites que la maison Geigy et ses chimistes, MM. F. Cornu et A. Mylius, se sont acquis dans la préparation des différentes couleurs d'aniline sur grande échelle et de qualité excellente, mérites que le jury a su reconnaître en leur décernant le grand diplôme d'honneur.

Moins connue, mais non moins digne de reconnaissance, est la libéralité avec laquelle M. Geigy a toujours mis ses produits à la disposition des établissements d'instruction publique pour leurs recherches scientifiques.

Durand et Huguenin, à Bâle, avaient exposé dans l'exposition additionnelle deux belles matières colorantes : la safranine et le rouge de Magdala ou de naphtaline, qui se distingue par son beau dichroïsme. A côté d'autres matières colorantes, cette maison fabrique ces deux corps de qualité tout à fait excellente.

Fr. Lotz, à Bâle, teinturier en soie, montrait également, pour l'exposition additionnelle, l'histoire de la teinture en rouge dans les dernières vingt années, en accompagnant toujours les soies teintes d'échantillons des couleurs employées à les teindre.

La maison Lotz s'est aussi acquis une réputation bien méritée pour la préparation de safranine d'excellente qualité.

Dans cette exposition additionnelle de l'histoire des industries, MM. Alexandre Clavel et Comp., à Bâle, et Hirzel (maison G. Zeller), à Zurich, avaient des collections d'échantillons de soie teinte avec toutes les matières colorantes employées dans cette branche, tant artificielles que naturelles, qui, sous le rapport de la beauté, de la variété des nuances, ne laissaient absolument rien à désirer.

Bien que la maison Clavel n'eût pas exposé de matières colorantes à Vienne, nous ne devons pas oublier que M. Clavel s'est acquis, pour la fabrication et les applications des matières colorantes artificielles, des mérites que le monde industriel et scientifique a justement appréciés.

Comme on voit par ce qui précède, la fabrication des couleurs artificielles s'est beaucoup étendue en Suisse depuis 1867, et cependant plusieurs maisons importantes n'avaient point exposé, comme, par exemple, MM. Monnet et Dury, à la Plaine, près de Genève, qui fabriquent de fort belles couleurs de diméthylaniline; MM. Bindschedler et Busch à Bâle, qui non-seulement livrent au commerce toutes les couleurs de diméthylaniline et de diphénylamine, mais produisent déjà des quantités notables d'alizarine artificielle de bonne qualité.

LES DERNIERS PROGRÈS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. Hofmann.)

Bericht uber die Entwickelung der chemischen Industrie wœhrend desletzten Jahrzehends in Verein mitFreunden und Fachgenossen erstattet, von doctor A.-W. Hofmann.)

Sous le titre : *Rapport sur le développement de l'industrie chimique dans ces dix dernières années*, M. Hofmann, dont les rapports classiques sur les expositions universelles de 1862 et 1867 sont encore dans la mémoire de tous les chimistes, publie en commun avec un grand nombre de chimistes et d'industriels un compte-rendu sur la chimie à l'Exposition de Vienne. Cet ouvrage, dont les deux premiers fascicules viennent de paraître, contiendra environ quatre vingt-dix monographies des différentes branches de la chimie industrielle, rédigées toutes par des spécialistes, et par conséquent éminemment propres à donner une idée exacte de l'état actuel de ces diverses industries.

M. le Docteur Quesneville, toujours désireux de tenir le public français au courant des travaux scientifiques de l'étranger, nous a engagés à donner de cet ouvrage une série d'extraits, qui compléteront le rapport de M. Kopp sur la chimie à Vienne, dont le *Moniteur scientifique* vient de publier la traduction complète. Noelting.

1° Les éléments de l'eau.

Par M. A. Oppenheim, professeur à Berlin.

L'oxygène. — Comme le développement de la vie humaine, le développement de toute industrie chimique est intimement lié à l'oxygène, qui directement ou indirectement est nécessaire à ses diverses branches. La vie et l'industrie l'empruntent également à ce milieu indispensable à l'existence de tous les êtres, à l'atmosphère. Pour la chimie industrielle, ainsi que pour la chimie théorique, une ère nouvelle a commencé avec la découverte de l'oxygène.

Lavoisier, que des dénigrements systématiques n'empêcheront jamais d'avoir été un des plus grands esprits de tous les temps, comprenant toute l'importance de l'oxygène, fut aussi le premier à l'appliquer à l'industrie. Il réussit déjà à fondre le platine, mais il ne parvint point a exécuter cette opération sur une grande échelle. C'est à MM. Deville et Debray que fut réservée la solution définitive de ce problème. Dans des fours en chaux vive, ils réussirent à fondre des quantités considérables de platine en faisant arriver la flamme par en haut, et disposèrent si bien leurs appareils que plus de 50 pour 100 de la chaleur produite servit

utilement à la fusion ; avec 55 litres d'oxygène et 110 litres d'hydrogène qui théoriquement auraient dû fondre 2 kilogrammes de platine, ils parvinrent à en fondre un peu plus d'un.

Ces expériences furent d'un grand intérêt pour l'industrie de l'oxygène parce qu'elles engagèrent à comparer le prix de revient de ce gaz préparé par différentes méthodes. Jusqu'alors on ne connaissait que les procédés suivants : décomposition de l'oxyde de mercure (Priestley, Lavoisier); décomposition du bioxyde de manganèse par l'acide sulfurique (Scheele), ou même par calcination (Berthier), enfin, décomposition du chlorate de potasse par la chaleur, soit seul, soit avec addition d'oxyde rouge de manganèse ou de sesquioxyde de fer. Le prix de revient de l'oxygène préparé au moyen du bioxyde de manganèse varie, suivant la provenance de celui-ci, entre 3 fr. 45 c. et 5 fr. 58 c. par mètre cube, tandis que pour l'oxygène préparé par le chlorate de potasse il est de 10 francs.

Cherchant une source d'oxygène moins chère, MM. Deville et Debray essayèrent l'acide sulfurique, qui, à haute température, se décompose en oxygène et en acide sulfureux, qu'on peut de nouveau transformer en acide sulfurique. 2^k.436 d'acide d'une densité de 1.827 fournirent ainsi 240 litres d'oxygène, et les frais pour faire fondre 1 kilogramme de platine n'étaient que de 20 à 30 centimes. La maison Gusini et Comp. fabriquait en 1867, d'après ce procédé, l'oxygène au prix de revient de 85 centimes par mètre cube. Au lieu de l'acide libre, on employa aussi le sulfate de zinc (Deville et Debray), ou un mélange de sulfate de chaux et de sable (Archereau). M. Webster, en calcinant de l'oxyde de zinc avec du nitrate de soude, obtint un mélange de 59 parties d'oxygène et 41 d'azote, et un résidu contenant principalement de l'oxyde de zinc et de la soude caustique ; le prix du mètre cube était de 78 centimes ou de 2 fr. 32 c., selon qu'on tenait compte ou non de la valeur du résidu.

Toutes ces méthodes, en général, négligeaient un des principes fondamentaux de l'industrie chimique moderne, la régénération des résidus. Les suivantes ont été plus heureuses sous ce rapport, et ont, en conséquence, eu plus de succès.

On se posa le problème d'unir chimiquement l'oxygène de l'air à un corps qui dans d'autres circonstances le mettrait de nouveau en liberté, et dans ces dernières années on y est en effet parvenu d'une manière satisfaisante. Déjà la préparation de l'oxygène au moyen de l'oxyde de mercure repose sur ce principe. En 1829, Dingler jeune trouva que l'oxyde de cuivre et les peroxydes de nickel et de cobalt chauffés avec du chlorure de chaux en excès réduisent ce sel à l'état de chlorure de calcium et donnent lieu en même temps à un dégagement d'oxygène. En 1845, Mitscherlich constata que cette propriété appartient aussi au bioxyde de manganèse, au sesquioxyde de fer hydraté, etc. En 1865, M. Fleitmann montra que 0.1 à 0.5 pour 100 de sesquioxyde de cobalt fraîchement précipité décomposent à 70-80 degrés une solution claire de chlorure de chaux à 35 pour 100 en dégageant un courant régulier d'oxygène (environ vingt-cinq à trente fois le volume de la solution). On n'a pas besoin de prendre de l'oxyde préparé exprès, il suffit d'ajouter à la solution un sel de cobalt quelconque ; le sesquioxyde formé se dépose facilement et peut servir indéfiniment. M. A. Winkler, au lieu d'employer une dissolution de chlorure de chaux, ajoute le sel de cobalt à un lait de chaux et y fait passer un courant de chlore ; un bien plus grand volume d'oxygène peut être dégagé ainsi d'un vase de même capacité et on n'a pas à craindre le boursouflement de la masse liquide. On comprend facilement le rôle que l'oxyde métallique joue dans ce procédé; il passe d'abord a un degré d'oxydation plus élevé et se régénère ensuite en perdant l'excès d'oxygène. Ainsi le sesquioxyde de cobalt est converti par l'acide hypochloreux en acide cobaltique, et ce corps peu stable se décompose aussitôt de nouveau en sesquioxyde et oxygène.

$$Co^2O^3 + 3\left[CaCl(OCl)\right] = CaCl^2 + 2CoO^3$$

$$2CoO^3 = Co^2O^3 + O^3$$

Le problème posé se trouve ainsi en partie résolu ; le dégagement de l'oxygène régénère la matière première nécesssaire à sa production ; dans ce cas, l'oxygène ne provient point de l'air, mais de la chaux. La solution de chlorure de calcium formée doit être décantée et

remplacée par du lait de chaux. Le procédé n'est pas continu et, en conséquence, encore perfectible.

On est en effet arrivé encore à le perfectionner sous ce rapport, et par des expériences substituant la voie sèche à la voie humide Déja, en 1851, M. Boussingault, en chauffant dans des tubes en porcelaine la baryte dans un courant d'air exempt d'acide carbonique, la convertissait en bioxyde de baryum qui, de son côté, par l'action de la vapeur d'eau, régénérait la baryte en mettant de l'oxygène en liberté. 75 grammes de baryte fournissaient de 4 à 5 litres d'oxygène; une addition de chaux ou de magnésie maintenait la porosité de la masse.

Cette méthode, perfectionnée en 1868 par M. Gondolo, qui ajoutait, outre la chaux et la magnésie, un peu de manganate de potasse et parvenait ainsi à exécuter dans un même tube cent vingt-deux oxydations et désoxydations consécutives, ne réussit cependant pas à s'introduire dans la pratique, mais elle fut une étape importante sur le chemin du succès définitif.

On porta l'attention sur des corps qui s'oxyderaient ou se désoxyderaient plus facilement que la baryte. M. Vogel avait proposé, en 1855, l'oxychlorure de cuivre comme matière première pour la fabrication du chlore; en 1867 et 1868, M. Mallet fonda sur ce corps une méthode de fabrication industrielle du chlore et de l'oxygène. Le chlorure de cuivre traité entre 100 et 200 degrés par un courant de vapeur d'eau, fournit l'oxychlorure, lequel, traité par l'acide chlorhydrique, dégage du chlore en régénérant du chlorure, et chauffé seulement à 400 degrés, abandonne tout son oxygène en repassant également à l'état de chlorure; 1 kilogramme fournissait de 28 à 30 litres d'oxygène. Cette méthode, susceptible de donner de bons résultats en grand, fut cependant bientôt remplacée par une autre analogue, plus simple, plus économique, et résolvant pour ainsi dire définitivement le problème de la fabrication industrielle de l'oxygène.

Elle est due à un chimiste dont l'esprit inventif et fécond est bien connu, M. Tessié du Motay, et repose sur les principes suivants :

Le bioxyde de manganèse chauffé au rouge sombre avec la soude caustique en présence de l'air, passe, ainsi que l'a trouvé M. Mitscherlich, à l'état de manganate de soude,

$$4\,NaOH + 2\,MnO^2 + O^2 = 2\,Na^2MnO^4 + 2\,H^2O.$$

lequel, traité à la même température par un courant de vapeur surchauffée, se décompose de nouveau en hydrate de soude, sesquioxyde de manganèse et oxygène libre,

$$2\,Na^2MnO^4 + 2\,H^2O = 4\,NaOH + Mn^2O^3 + 3O.$$

On n'a besoin que d'éliminer l'acide carbonique de l'air employé, pour avoir un mélange pouvant servir indéfiniment.

Cette méthode, contrôlée souvent, a été employée ou s'emploie en grand à Comines près de Lille, à Pantin près de Paris, à New-York, à Bruxelles et à Vienne.

D'après M. Bothe, 40 parties de bioxyde de manganèse à 95 pour 100, et 60 parties de carbonate de soude sec fournissent un mélange contenant 74.62 parties de manganate de soude, et 40 kilogrammes de cette substance, qui, théoriquement, devraient donner 2036 litres d'oxygène, en donnent en réalité 1800, c'est-à-dire plus de 90 pour 100. Les détails du procédé ont eté décrits par M. Pourcel.

M. Tessié du Motay employait des cornues ellipsoïdales en fonte, placées horizontalement les unes à côté des autres, et partagées par une grille, parallèlement à leur axe, en deux parties de contenance inégale. Chaque cornue contient 350 kilogrammes de manganate de soude, répandus sur la grille en couche de 60 centimètres de haut, de telle sorte que l'espace au-dessus et au-dessous de la masse soit le plus restreint possible. A Comines, où cinq de ces cornues étaient installées, on obtenait 140 mètres cubes d'oxygène avec une dépense de 450 kilogrammes de charbon pour chauffer les cornues, et 150 kilogrammes pour la machine à vapeur. L'air, introduit au moyen d'une soufflerie dans un vase en tôle contenant de la chaux vive, arrive ensuite, sous une pression de 3 à 4 centimètres de mercure, à la partie supérieure des cornues dont la température est réglée avec un registre en fer. L'air abandonne environ la moitié de son oxygène, de sorte que, pour avoir un volume d'oxygène, il faut faire passer

10 volumes d'air, qu'on laisse, après sa désoxygénation, rentrer dans l'atmosphère. Au bout de cinq minutes le mélange réduit est réoxydé, on interrompt alors le courant d'air et on fait passer pendant cinq minutes la vapeur d'eau, et on recueille le gaz, qui sort aussitôt en dessous de la grille, dans des gazomètres, après l'avoir délivré dans des condensateurs, par une fine pluie d'eau froide, de la vapeur d'eau dont il était chargé. L'oxydation et la désoxydation se succèdent ainsi toutes les cinq minutes et ce n'est qu'au bout de six heures qu'on est obligé de revivifier complétement la masse en y faisant passer de l'air pendant une heure. Il est facile d'obtenir ainsi un oxygène ne contenant que 4 pour 100 d'azote en sacrifiant les premières parties; déjà, au bout d'une demi-minute, il n'en contient plus que 15 pour 100; en général on se contente d'abaisser l'azote à 15 ou 10 pour 100. L'analyse se fait rapidement dans des tubes gradués contenant une solution d'acide pyrogallique et de potasse qui absorbe l'oxygène et donne des résultats exacts, même dans des mains peu expérimentées.

Comme un abaissement de température au dessous de 300 degrés diminue le rendement, on a soin de chauffer préalablement la vapeur et l'air dans des cornues remplies de pierre ponce. La masse employée contient 2 molécules de soude caustique sur 1 de bioxyde de manganèse; on y ajoute 1 cinquième de molécule d'oxyde de cuivre pour lui donner de la porosité et faciliter le passage de l'air. Le bioxyde de manganèse se prépare avec les résidus de chlore. Lorsqu'au bout d'un grand nombre d'opérations la masse a attiré de l'acide carbonique, il suffit de la chauffer au rouge et d'y faire passr de la vapeur jusqu'à ce que les gaz sortant ne troublent plus l'eau de chaux. Une cornue aurait une durée moyenne d'une année. Le mètre cube d'oxygène revient de 15 à 30 centimes; le problème de fabrication de l'oxygène par une réaction chimique paraît donc avoir reçu sa solution définitive.

En dehors de ces procédés par voie chimique, nous en avons à considérer encore quelques autres qui reposent sur deux principes de physique, *la diffusion* et *l'absorption*, et dans lesquels l'oxygène est préparé par des moyens purement mécaniques.

Th Graham, dont les travaux classiques sur la *diffusion des gaz par les orifices capillaires* sont bien connus, publia en 1866 ce fait que l'air aspiré à travers la fente étroite d'une plaque en caoutchouc contient d'une façon constante 41.6 pour 100 d'oxygène et 58.4 pour 100 d'azote; la quantité d'oxygène qu'il renfermait se trouve donc doublée. M. Deville, qui expérimenta cette réaction au point de vue industriel, trouva que le temps nécessaire à cette transformation était trop long pour permettre de l'appliquer dans la pratique. *L'absorption* fut utilisée sous deux points de vue différents. MM. Montagnon et de Laire, s'appuyant sur la remarque de M. Angus Smith, que le charbon de bois absorbe à l'air plus d'oxygène que d'azote, firent breveter à ce sujet un procédé en France. D'après ces chimistes, 100 litres de charbon absorbent 925 litres d'oxygène et seulement 750 litres d'azote. Humecté d'eau, il abandonne 350 litres d'oxygène et 650 litres d'azote de, sorte qu'il retient 575 litres d'oxygene et 100 litres d'azote qu'on peut en retirer par la machine pneumatique. En répétant cette opération, ils parvinrent à préparer l'oxygène à peu près pur. Nous ignorons si ce procédé a jamais été appliqué sur une grande échelle.

D'un autre côté, M. Mallet a publié un procédé qui repose sur l'absorption inégale de l'oxygène et de l'azote par l'eau; le coefficient d'absorption du premier étant 0.046, celui du second est 0.025. L'air absorbé par l'eau contient donc 0.0097 d'O et 0.0197 d'Az, c'est-à-dire en volume 33 O et 67 Az. Si l'on fait absorber de nouveau par l'eau ce mélange déjà plus riche en oxygène, on obtient pour le mélange résultant, en multipliant les coefficients d'absorption par le rapport des volumes, 0.475 O et 0.525 Az; à la troisième opération on a 0.625 O et 0.375 Az; à la quatrième 0.75 O et 0 25 Az; à la cinquième 0.05 O et 0.15 Az, c'est-à-dire les mêmes proportions que dans l'oxygene de M. Tessié du Motay; à la huitième absorption enfin, on a de l'oxygène presque pur, 0.973 O et 0.027 Az.

L'appareil de M. Mallet se compose d'une série de réservoirs en tôle, de grandeur inégale, communiquant entre eux par des pompes aspirantes et foulantes. On aspire l'air dans le premier sous une presssion de 5 atmosphères, on chasse par une soupape l'azote non absorbé et on fait passer le gaz absorbé au moyen d'une seconde pompe aspirante et foulante dans le second réservoir, et ainsi de suite. Pour quatre réservoirs, l'opération complète ne dure que cinq minutes. Quand les réservoirs sont de grandeur inégale, le premier de 10, le der-

nier de 5 mètres cubes, on obtient par heure 7760 litres d'un mélange gazeux contenant 75 pour 100 d'oxygène, ou en vingt-quatre heures 168 mètres cubes. Les frais d'entretien et d'opération sont plus considérables, la surveillance presque nulle, l'appareil fonctionnant automatiquement. Là où la force motrice est à bas prix, soit qu'on ait de l'eau, soit la chaleur perdue des opérations métallurgiques, ce procédé peut avoir des avantages, surtout parce que pour les opérations de métallurgie on peut même avec avantage se servir d'un mélange moins riche en oxygène.

En résumé, parmi les méthodes de préparation industrielle de l'oxygène vient en première ligne celle de M. Tessié du Motay, qui a déjà reçu la sanction de la pratique; en seconde, celle de M. Mallet, qui semble avoir de sérieuses chances de réussite, bien que l'application en grand lui ait jusqu'ici fait défaut.

Passons maintenant aux applications qu'a reçues l'oxygène. Comme agent de combustion, nous lui devons la chaleur et la lumière, comme agent de respiration, la vie. Si nous le considérons sous ces trois points de vue, nous trouvons d'abord la métallurgie. Nous avons déjà signalé les services qu'il a rendus à l'industrie du platine. Pour la soudure du plomb on a appris à s'en passer, l'hydrogène ou le gaz d'éclairage brûlés par l'air produisant une chaleur suffisante. Mais l'exemple de cette industrie nous encourage à fonder sur les applications ultérieures de l'oxygène des espérances légitimes. Peut-être parviendra-t-on un jour à souder l'étain sur l'étain, le cuivre sur le cuivre, le laiton sur le laiton, l'argent sur l'argent, l'or sur l'or, voire même le fer sur le fer, comme on soude maintenant le plomb et le platine sur eux-mêmes. Les avantages qu'un procédé pareil aurait sont faciles à comprendre : facilité plus grande de travail, solidité de la soudure, économie de matière.

Pour l'industrie métallurgique la plus importante, celle du fer et de l'acier, des industriels compétents ont recommandé l'usage de l'oxygène.

M. Caméron conseille d'insuffler dans les hauts fourneaux l'air plus riche en oxygène sortant de l'appareil Mallet. M. Kuppelmeier recommande l'oxygène pour la fabrication de l'acier Bessemer et pense que le prix de l'oxygène Tessié n'aurait besoin que d'être réduit de fort peu pour le rendre applicable.

Cependant M. Le Blanc fait observer qu'on doit toujours prendre en considération le surcroît de frais que cause un matériel devant résister à des températures plus élevées.

La possibilité d'appliquer l'oxygène à l'*éclairage* est établie depuis les expériences de Drummond, qui l'appliqua le premier à l'illumination des phares. Le prix s'abaissant, les applications s'étendirent, surtout en Amérique, et il servit avec avantage à éclairer les travaux nocturnes, les grandes places publiques, les salles de spectacle, etc., et surtout les projections d'images faites dans les salles de conférences au moyen de la lanterne magique. La New-York Oxygen Company en fabriqua, en 1870, environ 850 mètres cubes par jour, qu'elle vendit au prix exorbitant de 9 francs par mètre cube.

Depuis 1867, M. Tessié du Motay a tenté d'appliquer l'oxygène à l'éclairage des places publiques et des rues, mélangé d'abord au gaz d'éclairage ordinaire, puis au gaz ou à l'hydrogène carburé au moyen d'huiles de pétrole lourdes, enfin à un gaz préparé spécialement et très-riche en carbures. Des expériences exécutées sur une très-grande échelle à Paris, Vienne et Bruxelles démontrèrent que, malgré son éclat et sa beauté, ce système d'éclairage n'est pas susceptible d'application générale, parce que, d'une part, son prix de revient est trop élevé, et que, d'autre part, son éclat trop grand fatigue à la longue les yeux.

L'industrie de l'oxygène appliquée a l'éclairage a donc perdu sa raison d'être, mais il faut espérer qu'elle trouvera une compensation dans les applications à la métallurgie.

Dans la *médecine*, elle ne l'a point trouvée; les savants sérieux sont tous d'accord sur ce point, et les inhalations d'oxygène, ou les eaux contenant soi-disant de l'oxygène en dissolution, ne sont préconisées que par le charlatanisme. Ce n'est que pour les ascensions à grande hauteur, où la raréfaction de l'air rend la respiration difficile, que les inhalations d'oxygène sont utiles et ont rendu des services sérieux.

Les applications physiologiques de l'oxygène nous amènent naturellement à considérer une modification allotropique de ce corps, l'ozone, qui lui aussi a donné lieu à de grandes espérances.

L'ozone. — Aussi bien l'industrie que la médecine fondèrent de grandes espérances sur la découverte de Schœnbein ; cette découverte consistait en ce fait que l'odeur particulière qu'on remarque pendant l'électrolyse de l'eau provient de l'oxygène qui s'y dégage, et que cet oxygène possède des propriétés plus actives et plus oxydantes que l'ordinaire. Schœnbein qui, depuis 1840, s'adonna à l'étude de cette matière, l'appela ozone (de ὄζειν) à cause de son odeur, et en constata la présence dans les environs des conducteurs de la machine électrique, dans l'oxydation lente du phosphore et même dans l'atmosphère à l'état habituel. Lui-même et d'autres trouvèrent plus tard que les peroxydes d'argent, de baryum et d'hydrogène sous l'influence de l'acide sulfurique, dégagent de l'oxygène plus ou moins ozonisé, et que cette propriété est partagée aussi par le manganate, le permanganate et l'hyperiodate de potasse; que l'air s'ozonise quand on l'agite avec les métaux nobles finement divisés ou le mercure, les huiles essentielles et particulièrement l'essence de térébenthine. On décela enfin l'ozone dans l'air des soufflerie et dans l'oxygène exhalé par les plantes. En dehors de l'odeur caractéristique que même $^1/_{500000}$ d'ozone communique à l'air, les réactions suivantes permettent facilement de le déceler.

L'ozone met en liberté l'iode de l'iodure de potassium en formant simultanément de l'acide iodique et du peroxyde de potassium. Après avoir éliminé l'iode, la solution présente une réaction alcaline; l'iode se constate facilement par le papier d'amidon. L'ozone décolore l'indigo, il teint en bleu intense la teinture de gaïac fraîchement préparée, il brunit le papier imprégné de sels de sous-oxyde de manganèse et de thallium en formant des oxydes de degré plus élevé, il oxyde le mercure à la température ordinaire et convertit l'argent en bioxyde noir. On n'a pas toujours tenu compte de ce que les réactions sur l'indigo, le gaïac et l'iodure à l'amidon sont provoquées aussi par le chlore et les acides nitreux et hypochloreux, et on a quelquefois attribué à l'ozone les effets produits par ces corps. Longtemps on fut dans le doute sur la nature chimique de l'ozone, et plus d'un chimiste distingué crut que l'hydrogène entrait dans sa composition. MM. Marignac et de la Rive soutenaient la thèse contraire, qui fut définitivement prouvée par M. Soret en 1863. Les expériences de MM. Andrews et Tait, qui montrèrent que l'oxygène ozonisé chauffé à 270 degrés repasse à l'état d'oxygène ordinaire en augmentant de volume, et que l'oxygène ozonisé par les décharges obscures d'une machine électrique subit une contraction, donnèrent les premières vues exactes sur la nature de l'ozone; c'était sans aucun doute de l'oxygène condensé. L'hypothèse de M. Odling que cette condensation était d'un tiers, et que par conséquent le poids moléculaire de l'ozone était $O^3 = 48$, fut démontrée par des expériences approximatives de M. Soret en 1865, et d'une manière exacte par sir Benjamin Brodie en 1871.

L'ozone n'a jamais été préparé à l'état de pureté. Toutes les méthodes chimiques et même l'électrolyse de l'eau n'en fournissent que de fort petites quantités parce qu'il est détruit non-seulement par les corps réducteurs, mais encore par les oxydants. Ainsi tous les peroxydes le ramènent à l'état d'oxygène ordinaire :

$$O^3 + BaO^2 = 2O^2 + BaO.$$

Le meilleur moyen pour préparer l'ozone sont les décharges obscures dans des tubes d'induction remplis d'oxygène, au moyen de l'appareil Ruhmkorff.

La plus grande contraction observée par MM. Andrews et Tait était d'un douzième; un quart de l'oxygène s'était donc converti en ozone.

M. Rumine, en Angleterre, et M. Lœw, en France, ont pris, en 1872, des brevets pour obtenir l'ozone en insufflant de l'air froid dans la flamme d'un bec de gaz de Bunsen. Nous ignorons si le procédé s'est montré pratique. Un brevet anglais prescrivant de préparer l'ozone en faisant bouillir ou distillant des varechs ne peut être pris au sérieux.

Il ressort de ce qui précède qu'un procédé de préparation industrielle de l'ozone fait encore absolument défaut.

Ce n'est que pour la médecine, où son emploi a été préconisé par M. Lender pour le traitement d'une foule de maladies, qu'on a commencé à préparer l'ozone et l'eau ozonisée. Cette dernière ne contient, d'après M. Carius, que $0^{gr}.0087$ à $0^{gr}.0095$ par litre; son activité paraît donc fort douteuse. D'ailleurs, M. Lender est jusqu'à présent presque seul à soutenir sa

thèse, les propriétés thérapeutiques de l'ozone étant contestées par la grande majorité des médecins et en particulier par M. Liebreich.

Toujours est-il que l'oxygène fortement ozonisé exerce sur l'économie animale une action fort énergique. MM. Dewar et Mac Kendrick ont observé qu'un oxygène contenant au plus 10 pour 100 tuait au bout de peu de temps des animaux de petite taille; les auteurs pensent que ce phénomène doit être attribué au poids spécifique si considérable de l'ozone, 24 par rapport à l'hydrogène, qui surpasse encore celui de l'acide carbonique, 22, et empêcherait la diffusion de l'acide carbonique du sang.

L'ozone oxydant, à l'état naissant, l'azote à l'état d'acide azotique, il serait fort important de pouvoir le préparer à peu de frais.

Dans le blanchiment par exposition à l'air et dans la désinfection au moyen des huiles essentielles, nous avons utilisé depuis longtemps, sans le savoir, les propriétés de l'ozone, et ce fait ne peut qu'augmenter notre désir d'en trouver une préparation facile. Depuis 1850, on blanchit, dans la fabrique de cannes de M. Meyer, à Hambourg, l'ivoire, en l'exposant, plongé dans du photogène ou d'autres huiles essentielles, à l'action de la lumière et de l'air. Un brevet anglais de date récente prétend préparer l'acide acétique en mettant en contact l'alcool et l'air ozonisé par insufflation dans une flamme.

L'hydrogène. — Des trois propriétés caractéristiques auxquelles l'hydrogène doit ses applications dans l'industrie, deux, sautant aux yeux dès l'abord, ont été remarquées déjà par les premiers observateurs : la facile inflammabilité et la propriété de produire en brûlant des quantités de chaleur et de lumière fort considérables, et le poids spécifique extrêmement faible. La troisième au contraire est plus cachée, car elle agit lentement, et souvent sans produire d'effet remarquable à l'extérieur; mais, grâce à elle, l'hydrogène a reçu également des applications fort importantes. En effet, à l'état naissant, il a la propriété de réaliser un certain nombre de réactions qu'il est inapte à produire à l'état de liberté. Il dégage le chlore, l'oxygène et d'autres éléments de leurs combinaisons et les remplace; il s'ajoute aux combinaisons non saturées. Comme pour la chimie théorique, ce fait est devenu pour l'industrie de l'importance la plus grande; c'est là-dessus que repose la réduction du bleu d'indigo à l'état de blanc dans la cuve, aussi bien que la formation des bases amidées au moyen des corps nitrés, devenue si importante pour la fabrication des couleurs artificielles. Les réactions de l'hydrogène à l'état naissant sont complexes; en outre des produits de réduction complète, il est capable de donner des produits intermédiaires intéressants au point de vue de l'industrie aussi bien que de la théorie. Nous considérerons en leur lieu les applications diverses de la réduction par l'hydrogène, et nous nous contenterons ici de l'envisager sous les deux premiers points de vue.

Nous avons déjà parlé, à l'article *Oxygène*, des applications de l'hydrogène à la fusion du platine. Mélangé à l'air, il a servi dès 1838 à M. Debassains de Richemont pour souder le plomb sur le plomb, et s'il a été remplacé dans cet emploi par le gaz d'éclairage, il servira sans doute tôt ou tard à la soudure autogène des autres métaux. Bien que la chaleur produite par la combustion de l'hydrogène, 34,462 calories, soit bien plus considérable que celle du charbon, 8,080, celui-ci n'en reste pas moins le combustible le plus commode et le moins cher, et il est probable que les applications de l'hydrogène se restreindront au platine et aux métaux peu fusibles de son groupe.

Le briquet à hydrogène de Dœbereiner a perdu son importance depuis l'invention des allumettes chimiques.

Comme agent d'éclairage, l'hydrogène a attiré depuis longtemps l'attention des ingénieurs. La lumière de Drummond, dans laquelle on substitua plus tard la zircone à la chaux vive, n'est, par sa nature, susceptible que d'applications restreintes, mais elle donne tous les résultats qu'on en peut attendre.

L'éclairage des rues tenté au moyen de l'hydrogène brûlant dans l'air, essayé à Passy près de Paris, à Narbonne et en Belgique, a été abandonné partout, parce que la lumière trop éclatante fatiguait les yeux et que les frais étaient toujours plus considérables que

pour le gaz ordinaire. Pour la fabrication de l'hydrogène on décomposait à haute température le charbon par l'eau

$$C + 2H^2O = 4H + CO^2$$

Au commencement le gaz contenait toujours des quantités considérables d'oxyde de carbone; mais bientôt on observa que la vapeur d'eau employée en grand excès oxyde l'oxyde de carbone à l'état d'acide carbonique, et on parvint à abaisser la proportion d'oxyde à 6 et même 3 pour 100. Les objections faites au gaz hydrogène sous ce point de vue étaient donc réfutées, le gaz d'éclairage ordinaire contenant jusqu'à 14 pour 100 d'oxyde de carbone. L'acide carbonique est éliminé par la chaux ou peut-être mieux par la soude caustique, qui fournit ainsi du bicarbonate dont il est facile de tirer parti. D'après M. Fayes, le gaz préparé de cette manière revenait à 4 fr. 44 c. par mètre cube, sans tenir compte de la main-d'œuvre et des frais généraux.

M. Lenoir proposa, en 1867, de décomposer le sulfure de baryum par l'eau :

$$BaS + 4H^2O = BaSO^4 + 4H^2$$

Ce procédé n'est applicable que lorsque le sulfate de baryte, le blanc fixe, est le produit principal, et l'hydrogène seulement utilisé comme produit secondaire.

MM. Tessié du Motay et Maréchal ont modifié d'une manière avantageuse le procédé indiqué plus haut, en rendant inutile l'emploi de la vapeur pendant l'opération. Ils chauffent dans des cornues en fer un mélange de chaux et d'anthracite, et forment l'hydrogène au moyen de l'eau unie chimiquement à la base.

$$C + CaO + 2H^2O = CaCO^3 + 2H^2$$

En faisant passer de la vapeur sur la masse chauffée on régénère la chaux vive, et ce n'est qu'au bout de plusieurs semaines qu'on est obligé de renouveler le charbon.

Le gaz d'éclairage ordinaire contient toujours des quantités considérables (de 30 à 50 pour 100) d'hydrogène, et d'autant plus qu'il a été préparé à une température plus élevée. MM. Tessié du Motay et Maréchal, ainsi que M. E. Vial, ont utilisé cette remarque et ont décarburé le gaz en le faisant passer sur de la chaux portée au rouge qui le décomposait en charbon, carbures d'hydrogène peu volatils et de grandes quantités d'hydrogène.

Pour rendre lumineuse la flamme de l'hydrogène, on a eu recours à deux méthodes essentiellement différentes : ou bien on saturait l'hydrogène de vapeurs d'hydrocarbures très-riches en carbone, ou bien, comme dans le cas de la lumière de Drummond, on introduisait dans la flamme un corps solide, par exemple une toile de platine qui, chauffée au blanc, répandait une lumière éclatante.

En outre des inconvénients notés plus haut, l'hydrogène a encore celui de posséder, grâce à sa légèreté spécifique, un coefficient de diffusion très-élevé, et de s'échapper par conséquent très facilement à travers les pores et les fentes des conduits, inconvénient d'autant plus grave qu'il ne se fait pas remarquer aussi facilement que l'éclairage par son odeur.

Cette grande légèreté, désavantageuse sous ce rapport, est la condition de la seconde application importante de l'hydrogène à l'emplissage des aérostats. Employé pour la première fois à cet usage par Charles, en 1783, et ultérieurement par Robertson, Gay-Lussac et Biot, et d'autres, il fut remplacé plus tard par le gaz d'éclairage, et ce n'est que dans ces derniers temps qu'on est revenu à l'hydrogène. Les services rendus à la science par les voyages aériens sont considérables, tandis que les applications des aérostats au transport des personnes, comme aux observations militaires, n'ont pas réalisé les espérances qu'on avait basées sur elles. Cependant, pendant le siége de Paris, les aérostats ont été d'une très-grande utilité.

Si la navigation aérienne n'a pas reçu une plus grande extension, c'est à cause de l'impossibilité dans laquelle, malgré des expériences innombrables, nous sommes de diriger les ballons. Ce n'est que tout récemment que M. Dupuy de Lôme a résolu ce problème, et encore dans une très-faible mesure, car son ballon n'avance qu'avec une vitesse peu considérable (environ $2^m.82$ par seconde), et n'est susceptible de direction que par un temps calme.

Trois conditions sont à remplir pour rendre possible la direction des ballons : il faut

des ballons d'un poids spécifique peu considérable, des moteurs très-légers et en même temps très-résistants, enfin, une machine d'un poids peu considérable, et produisant beaucoup de force. Peut-être la chimie, par la découverte de l'aluminium, a-t-elle facilité les deux dernières, la première a trouvé, depuis quatre-vingt-dix ans, une solution satisfaisante dans l'emploi de l'hydrogène.

Après l'oxygène et l'hydrogène devrait naturellement se placer l'eau ; mais les emplois de cet agent sont si étendus et si variés, qu'il serait difficile de les réunir dans un même chapitre. Les plus importants d'entre eux feront le sujet d'articles spéciaux.

En outre de l'eau, l'oxygène et l'hydrogène forment une seconde combinaison qui, dans ces derniers temps, à commencé à s'introduire dans l'industrie, c'est :

Le bioxyde d'hydrogène ou eau oxygénée, qui fut découverte en 1818 par Thenard. — Le mode de préparation employé par ce chimiste et qui sert encore maintenant est le suivant : A une quantité connue d'acide chlorhydrique étendu de 8 à 10 fois son volume d'eau et refroidi par un mélange réfrigérant, on ajoute une quantité de bioxyde de baryum, trituré avec de l'eau à l'état de pâte fine, un peu inférieure à celle qui serait nécessaire pour neutraliser complétement l'acide. Ensuite on ajoute avec précaution de l'acide sulfurique, pour précipiter la baryte et régénérer l'acide chlorhydrique qui peut réagir alors sur une nouvelle quantité de bioxyde de baryum qu'on ajoute, après avoir filtré, comme auparavant. On répète ce procédé six ou sept fois. Si on veut avoir du bioxyde d'hydrogène parfaitement pur, on précipite l'acide chlorhydrique par le sulfate d'argent et l'acide sulfurique mis en liberté par la baryte. La solution est évaporée sous le vide de la machine pneumatique.

Pelouze ajoute une bouillie de bioxyde de baryum à une dissolution d'acide fluosilicique, et filtre du précipité de fluosilicate de baryum la dissolution de bioxyde d'hydrogène Enfin M. Thomson vient de modifier comme il suit le procédé de Thenard : On dissout du bioxyde de baryum finement pulvérisé dans l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il soit presque neutralisé, on filtre, et au liquide refroidi on ajoute assez d'eau de baryte pour précipiter les oxydes étrangers et la silice, et provoquer le commencement d'un précipité d'hydrate de bioxyde de baryum. On filtre alors et on ajoute un excès d'eau de baryte concentrée ; l'hydrate de bioxyde de baryum se précipite, on le filtre et on le lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus d'acide chlorhydrique. L'hydrate ainsi obtenu peut se conserver à l'état humide pendant longtemps sans altération. Pour préparer le bioxyde d'hydrogène, on agite ce bioxyde de baryum dans de l'acide sulfurique étendu contenant une partie d'acide sur cinq d'eau. Quand la dissolution n'a plus qu'une réaction acide faible, on sépare par filtration le sulfate de baryte précipité.

Les trois dernières méthodes pourraient devenir industrielles. Comme le bioxyde d'hydrogène est encore liquide à — 30 degrés, on peut le concentrer en le refroidissant au-dessous de 0, et laissant congeler l'eau. M. Houzeau se sert pour cet effet de l'appareil Carré.

La grande difficulté dans la préparation industrielle du bioxyde d'hydrogène est la facilité avec laquelle il se décompose. Ce n'est qu'en solution acide et dans des vases bien bouchés qu'on peut le conserver. Il est décomposé par le simple contact de certains corps, du charbon de bois, de quelques métaux et oxydes, le plus violemment par l'or, l'argent et le platine à l'état pulvérulent.

Oxydant énergique, il transforme même à froid l'acide arsénieux en acide arsenique, le sulfure de plomb en sulfate et les sousoxydes de manganèse, de fer, de cobalt, de baryum, de strontium et de calcium en peroxydes. En même temps il a aussi des propriétés réductrices fort remarquable ; il transforme l'iode en acide iodhydrique

$$I + H^2O^2 = 2HI + O^2$$

il réduit l'oxyde d'argent à l'état d'argent métallique, et le bioxyde de manganèse à l'état de protoxyde, etc.

$$Ag^2O + H^2O^2 = Ag^2 + H^2O + O^2$$
$$MnO^2 + H^2O^2 = MnO + H^2O + O^2.$$

Dans toutes ces réactions, 2 atomes d'oxygène se réunissent pour former 1 molécule,

et c'est ce qui explique les faits observés. Quelquefois le bioxyde d'hydrogène agit à la fois comme oxydant et comme réducteur, et ce sont ces réactions qui permettent le plus facilement de le déceler. Ainsi il transforme l'acide CrO^3 passagèrement en acide perchromique qui se décompose bientôt en sesquioxyde de chrome et oxygène; si l'on agite le liquide avec de l'éther, on peut reconnaître l'acide perchromique à sa couleur bleu foncé.

De même les deux modes d'action se présentent simultanément, lorsqu'on mélange des dissolutions de sulfate de fer et d'indigo avec le bioxyde d'hydrogène. Le sous-oxyde de fer est oxydé passagèrement, tandis que l'hydrogène se porte sur l'indigo et le décolore.

Ces réactions très-énergiques montrent la nature des applications industrielles de l'eau oxygénée. Opposées par nature, elles remplissent cependant toutes deux une même tâche dans l'industrie, elles blanchissent, tout comme la poussière de zinc et l'acide sulfureux, réducteurs puissants, et le chlore et l'ozone, oxydants énergiques.

La décoloration par l'eau oxygénée est plus lente que par le chlore.

MM. Tessié du Motay et Maréchal l'ont proposée comme agent de blanchîment; ils y font passer les tissus après les avoir traités par le permanganate de potasse.

Beaucoup avant eux, Thenard avait déjà employé l'eau employée pour un usage particulier, pour rétablir dans les vieux tableaux la nuance primitive des couleurs au plomb noircies par l'acide sulfhydrique.

Dernièrement, M. A. von Schrœtter a analysé des eaux de toilette servant à donner aux cheveux une couleur blond cendré, et a trouvé qu'elles consistaient en une dissolution étendue de bioxyde d'hydrogène contenant environ six fois son volume d'oxygène disponible.

Il paraîtrait que le bioxyde d'hydrogène sert aussi à blanchir les plumes et autres objets analogues.

La maison Hoptein et Williams, à Londres, en livre au commerce des dissolutions contenant dix à vingt fois leur volume d'oxygène disponible (3 à 6 pour 100 de H^2O^2) et se conservant assez longtemps sans altération.

Il est certain que si l'on trouvait le moyen de le livrer à bon marché et de le rendre plus stable, il pourrait trouver des applications utiles dans l'industrie et la médecine. Pour ce dernier usage il serait évidemment plus approprié que l'oxygène, l'ozone, et surtout l'eau ozonée. Il est probable aussi que dans le blanchiment de l'ivoire, il remplirait les mêmes fonctions que l'ozone, tout en ne réclamant pas, comme celui-ci, le secours de la lumière.

(La suite prochainement.)

COMPTES-RENDUS

DES

MÉMOIRES PUBLIÉS DANS LE BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE BERLIN

Par Frédéric Reverdin

Recherches sur les produits de substitution nitrosés des combinaisons aromatiques.

Par M. Adolphe Bæyer

Les premières recherches sur ce sujet ont été faites par MM. Caro et Bæyer (1).

Les dérivés nitrosés de la diméthylaniline, diéthylaniline, du phénol, du naphtol et de la résorcine, peuvent s'obtenir directement par l'action de l'acide nitreux.

Il entre en général un groupe nitroso dans la combinaison, sauf dans la résorcine où l'on peut faire entrer deux groupes.

Tous ces composés sont transformés par l'oxydation en nitro-dérivés et par la réduction en amido-dérivés. Ils ne possèdent pas tous les mêmes caractères, comme les composés nitrés,

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1874, p. 913.

par exemple ; ainsi, le nitrosophénol peut subir de grandes transformations, tandis que le nitrosonaphtol et la nitrosodiméthylaniline sont des combinaisons relativement stables.

Les dérivés nitrosés de la diméthylaniline, du phénol et du naphtol, forment avec les bases aromatiques et les phénols des combinaisons moléculaires qui sont remarquables par la beauté de leur couleur, par leur grande cristallisabilité et par leur rapport avec les combinaisons des hydrocarbures avec l'acide picrique.

Nitrosonaphtaline. — Pour obtenir la nitrosonaphtaline à l'état pur, on dissout le produit brut de la réaction (1) dans de la benzine, on précipite la solution avec de la ligroïne et on évapore la solution filtrée dans un courant d'acide carbonique à une température qui ne doit pas dépasser 50 degrés. On dissout le résidu renfermant encore du mercure dans le chloroforme, on répète cette opération plusieurs fois, et on dissout le produit obtenu dans du sulfure de carbone ; on évapore, on lave rapidement le résidu cristallin avec de la ligroïne et on chasse la ligroïne qui y reste adhérente au moyen d'un courant d'acide carbonique. Enfin, il faut dissoudre encore le résidu dans de l'acétone et évaporer la solution dans un courant d'acide carbonique.

Lorsque la solution a atteint un certain degré de concentration, il se sépare des cristaux jaunes qui furent analysés.

La nitrosonaphtaline $C^{10}H^7(NO)$ fond à 89 degrés.

Nitrosodiméthylaniline.

Par M. Conrad Schraube

La nitrosodiméthylaniline se prépare le mieux en refroidissant un mélange de 50 parties diméthylaniline, 100 parties acide chlorhydrique concentré et 600 parties d'un mélange de 1 volume d'acide chlorhydrique et 2 volumes d'alcool, et en y ajoutant 75 parties de nitrite d'amyle. On traite le produit de la réaction comme il a été dit précédemment (2). La nitrosodiméthylaniline pure fond à 85 degrés ; elle possède la formule $C^6H^4.NO.N(CH^3)_2$.

Le nitrate de nitrosodiméthylaniline cristallise dans l'eau en longues aiguilles jaunes et soyeuses.

Le sulfate $C^6H^4(NO).N(CH^3)_2.H^2SO^4$ cristallise dans l'eau en cristaux jaunes, le picrate en feuilles fines et brunâtres ; ce dernier cristallise dans l'eau en aiguilles brunes.

L'auteur a préparé, en outre, le picrate, l'oxalate acide et l'oxalate neutre.

PRODUITS D'ADDITION

La nitrosodiméthylaniline forme avec beaucoup de substances des produits d'addition qui se décomposent facilement en leurs composants.

Aniline et *nitrosodiméthylaniline.* — Lorsqu'on chauffe légèrement parties égales de ces deux combinaisons en solution alcoolique, on obtient une solution verte qui abandonne par le refroidissement des cristaux couleur d'acier et possédant la formule $[C^6H^4NON(CH^3)^2]_2.C^6H^5.NH^2$.

La paratoluidine, la diméthylaniline et le phénol, donnent également avec la nitrosodiméthylaniline des composés cristallisables.

PRODUITS DE RÉDUCTION

Phénylène-diméthyldiamine $C^6H^4NH^2N(CH^3)_2$. — Lorsqu'on traite le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, il se forme une solution incolore de laquelle se sépare au bout de quelque temps une combinaison stannique. On dissout

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1875, p. 223.

(2) Voir *Moniteur scientifique*, 1874, p. 913.

ces cristaux dans l'eau, on fait passer dans la solution un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à précipitation complète de l'étain, on filtre, on évapore la solution filtrée et on obtient ainsi des cristaux incolores de chlorhydrate de phénylène-diméthyldiamine qui se sont formés en vertu de l'équation suivante :

$$C^6H^4NON(CH^3)_2 + H^4 = C^6H^4NH^2N(CH^3)_2 + H^2O.$$

La préparation de la phénylène-diméthyldiamine s'opère le mieux par la décomposition d'une solution concentrée de chlorhydrate au moyen du carbonate de soude, il se forme un précipité gris sale qui se dissout complétement dans l'éther pour donner une solution rouge. Cette solution, évaporée, laisse déposer la base sous forme d'une masse rougeâtre cristalline.

Tétraméthyldiamidoazoxybenzol $C^6H^4\begin{cases}N(CH^3)_2\\N\end{cases}\!\!>O$ $C^6H^4\begin{cases}N\\N(CH^3)_2\end{cases}$ Le chlorhydrate de nitrosidiméthylaniline, chauffé avec plusieurs fois son poids d'une dissolution alcoolique de potasse caustique, donne une bouillie épaisse de cristaux qui ne sont autres que la combinaison ci-dessus indiquée.

Ce composé est difficilement soluble dans l'eau, l'alcool méthylique, l'éther, l'éther acétique et la ligroïne, plus facilement soluble dans la benzine bouillante et l'alcool.

Il est facilement réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique en phénylène-diméthyldiamine.

L'auteur a préparé différents sels de cette base, lesquels sont très-stables.

PRODUITS D'OXYDATION

Nitrodiméthylaniline $C^6H^4NO^2N(CH^3)_2$. — La transformation du groupe nitroso de la nitrosodiméthylaniline en groupe nitro réussit le mieux par l'action du ferricyanure de potassium ou au moyen d'une solution de permanganate de potasse.

On ajoute à la dissolution aqueuse de nitrosodiméthylaniline un excès de permanganate de potasse, on laisse ces solutions quelque temps en contact en agitant fréquemment, puis on reprend avec l'éther la nouvelle combinaison ; il se dissout par l'évaporation de l'éther des cristaux jaunes assez gros qui possèdent la formule $C^6H^4NO^2N(CH^3)_2$.

Ce composé fond à 169 degrés et possède des propriétés basiques ; il donne avec l'acide chlorhydrique un sel cristallisable. La potasse caustique ne le décompose pas.

Binitrodiméthylaniline $C^6H^3(NO^2)_2N(CH^3)_2$. — L'acide nitrique agit facilement sur la nitrosodiméthylaniline soit à la manière d'un oxydant, soit à la manière d'un substituant.

L'acide nitrique étendu de son volume d'eau chauffé modérément avec la nitrosodiméthylaniline donne de la binitrodiméthylaniline. Ce composé peut s'obtenir à l'état cristallisé en reprenant le produit de la réaction avec de l'éther. Si l'on chauffe trop, au lieu d'obtenir un produit cristallisable, il se forme une huile brune.

Sur la nitrosodiéthylaniline.

Par M. Adolphe Kopp

La diéthylaniline, traitée en solution alcoolique par le nitrate d'amyle et l'acide chlorhydrique, donne la nitrosodiéthylaniline, qu'il est assez difficile d'isoler du produit de la réaction vu sa grande solubilité dans l'alcool.

Pour isoler la combinaison en question, on agite le produit de la réaction avec de l'éther afin d'éloigner les composés amyliques, puis on ajoute un excès de carbonate de soude en solution aqueuse et l'on traite de nouveau avec l'éther qui s'empare cette fois de la nitrosodiéthylaniline ; on ajoute à la solution éthérique un mélange d'alcool absolu et d'acide sulfurique concentré qui détermine la précipitation du sulfate sous forme d'aiguilles jaunes ; on lave le précipité avec un mélange d'alcool et d'éther, on le dissout dans une petite quantité d'eau et on décompose la solution avec du carbonate de soude ; la base se précipite sous

forme de feuilles vertes et peut être obtenue complétement pure par une cristallisation dans l'éther. Elle possède la formule $C^6H^4(NO)N(C^2H^5)_2$.

La nitrosodiéthylaniline cristallise dans l'éther en gros prismes verts qui fondent à 84 degrés et se décomposent à une température plus élevée. Ses sels sont jaunes et plus facilement solubles dans l'eau et l'alcool que les sels de la base méthylée.

La nitrosodiéthylaniline donne avec l'aniline, etc., les combinaisons doubles découvertes par Schraube.

La nitrosodiéthylaniline a de l'importance comme matière première pour la préparation de la diéthylaniline pure.

Cette base, en effet, se décompose dans les mêmes conditions que la base méthylée en nitrosophénol et diéthylamine.

Sur le nitrosophénol.

Par M. Edmond Ter Meer

Le nitrosophénol se prépare plus facilement par la décomposition de la nitrosodiméthylaniline, au moyen de la soude caustique, que par l'action directe de l'acide nitreux sur le phénol. Pour obtenir le nitrosophénol par la première méthode, qui est celle de MM. Bæyer et Caro, il faut avoir du chlorhydate de nitrosodiméthylaniline fraîchement préparé, très-peu, et, en particulier, complétement exempt d'alcool.

Pour obtenir un produit pur, il faut opérer de la manière suivante :

La solution chaude qu'on obtient en introduisant le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline dans la soude caustique étendue et bouillante doit être rapidement refroidie, neutralisée avec de l'acide sulfurique étendu, puis traitée par l'éther. Il faut ensuite agiter la solution éthérée avec de l'ammoniaque en excès, saturer la solution avec de l'acide carbonique et l'agiter avec du charbon animal jusqu'à ce que la solution filtrée précipite en blanc par les acides. On précipite la solution avec de l'acide sulfurique étendu, on filtre et on dissout le précipité dans l'éther. Le nitrosophénol cristallise de cette dissolution en grosses feuilles. On obtient ainsi 35 à 40 pour 100 de la quantité théorique.

Le nitrosophénol pur se dissout plus facilement dans l'eau chaude que dans l'eau froide avec une couleur vert clair. On peut conserver le nitrosophénol pur sans crainte de décomposition ; mais, à l'état impur, il se transforme rapidement en une matière brune, puis noire. Il se dissout facilement dans l'éther, l'alcool, l'acétone ; difficilement dans l'acide acétique cristallisable et les hydrocarbures. Les solutions aqueuses des alcalis et des terres alcalines le dissolvent facilement avec une couleur rouge ; les acides le précipitent de ces solutions sous forme de poudre amorphe et presque blanche.

Nitrosophénolnatrium. — On dissout 1 partie de sodium dans de l'alcool et on introduit la solution froide dans une dissolution éthérique de 7 parties de nitrosophénol. La combinaison qui se précipite sous forme d'une poudre amorphe, rouge, possède la formule $C^6H^4(NO)ONa + 2H^2O$. Elle cristallise dans l'alcool et l'acétone sous forme de courtes aiguilles. Ce sel est très-soluble dans l'eau, il se colore à l'air en rouge foncé et déflagre légèrement sous l'influence de la chaleur.

L'auteur a préparé également les sels correspondants de potassium, ammonium, baryum et argent.

Sur le nitrosonaphtol.

Par M. F. Fuchs

La meilleure méthode pour préparer le nitrosonaphtol consiste à dissoudre 60 grammes de naphtol dans une solution de potasse contenant 40 grammes de potasse caustique et étendue à 18 litres environ, à refroidir cette solution à 10 ou 5 degrés, et à y introduire une solution de 70 grammes de nitrite de potasse et 85 grammes acide sulfurique étendu à 1 litre d'eau.

La solution prend une couleur brune et il se sépare bientôt des flocons qu'on filtre après vingt-quatre heures, qu'on lave avec de l'eau froide et qu'on fait cristalliser dans l'eau.

On doit faire cristalliser le composé plusieurs fois pour le débarrasser des produits résineux, puis on le fait cristalliser encore dans la benzine et on peut s'apercevoir par la solubilité inégale du produit obtenu qu'on a affaire à deux composés isomériques que l'auteur désigne par les noms de nitrosonaphtol jaune et nitrosonaphtol blanc.

Nitrosonaphtol jaune. — Le nitrosonaphtol jaune est celui des deux isomères dont il se forme le plus et c'est en même temps celui qui est le plus soluble dans la benzine.

Il possède la formule $C^{10}H^6(NO)OH$, comme le prouve l'analyse suivante :

		Trouvé.	Calculé.
C	=	69.17	69.36
H	=	4.33	4.05
N	=	8.10	8.09
O	=	.....	.....

Ce composé fond et se décompose entre 145 et 150 degrés. Il est facilement soluble dans l'alcool méthylique, dans l'alcool éthylique, l'acétone et l'acide acétique glacial ; moins soluble dans la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, l'éther et le pétrole.

Il possède une grande solubilité ; il est précipité de sa dissolution dans l'acide sulfurique concentré par l'eau et peut être chauffé longtemps avec de l'eau sans subir de modifications.

Nitrosonaphtol blanc. — Le nitrosonaphtol blanc fond à 175-185 degrés. Il possède la formule $C^{10}H^6(NO)(OH)$.

		Trouvé.	Calculé.
C	=	68.88	69.36
H	=	4.36	4.05
N	=	.....	.....
O	=	.....	.....

Il est presque insoluble dans la benzine et le toluène à chaud.

Nitrosonaphtolkalium $C^{10}H^6(NO)OK$. — Ce sel s'obtient en dissolvant le nitrosonaphtol dans une dissolution aqueuse de potasse caustique ; il se présente sous la forme de feuilles métalliques brillantes assez solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool.

L'auteur décrit également les sels de sodium, d'ammonium, de baryum, d'argent et de plomb.

PRODUIT D'OXYDATION AVEC L'ACIDE NITRIQUE

Binitronaphtol $C^{10}H^5(NO^2)_2OH$. — Ce composé prend naissance lorsqu'on introduit du nitrosonaphtol blanc ou jaune dans de l'acide nitrique concentré et refroidi, ou lorsqu'on ajoute à la température ordinaire de l'acide nitrique étendu à une solution de nitrosonaphtol dans l'acide acétique glacial. Dans ce dernier cas, il se sépare au bout de peu de temps des aiguilles de binitronaphtol fondant à 137-138 degrés et qui ont donné à l'analyse les résultats suivants :

		Trouvé.	Calculé.
C	=	51.73	51.28
H	=	2.95	2.57
N	=	.....	.....
O	=	.....	.....

OXYDATION AU MOYEN DU FERRICYANURE DE POTASSIUM

Nitrosonaphtol jaune. — Lorsqu'on dissout 2 grammes de nitrosonaphtol dans environ $^3/_4$ litre de potasse caustique étendue (contenant environ 12 grammes KOH) et qu'on ajoute à la solution bouillante environ 50 grammes de ferricyanure de potassium, le liquide primiti-

vement rouge devient au bout de quelques heures de chauffe jaune-rouge et il se sépare du ferrocyanure de potassium.

Après le refroidissement, on filtre la solution, on précipite au moyen de l'acide sulfurique étendn et on lave le précipité jaune avec de l'eau, puis on le fait cristalliser dans l'alcool; on obtient ainsi des aiguilles jaunes, insolubles dans l'eau, assez facilement solubles dans l'alcool chaud; elles fondent à 127 degrés. L'analyse assigne à ce composé la formule du nitronaphtol $C^{10}H^6(NO^2)OH$.

		Trouvé.	Calculé.
C	=	63.20	63.53
H	=	4.03	3.70
N	=	7.46	7.40
O	=	.....	.....

Le *nitrosonaphtol blanc* est beaucoup plus difficile à oxyder que le précédent. On obtient cependant, en employant une grande quantité de ferricyanure de potassium, un composé cristallisé en aiguilles jaunes et fondant à 164 degrés. Ce corps est identique au nitronaphtol de MM. Andreoni et Biedermann (1).

L'auteur n'est pas parvenu à oxyder le nitrosonaphtol au moyen du permanganate de potasse ou de l'acide chromique et de l'acide acétique.

Éther nitrosonaphtolméthylique $C^{10}H^6(NO)OCH^3$. — On l'obtient en chauffant au bain-marie le sel d'argent en solution alcoolique avec de l'iodure de méthyle; on filtre et on évapore la solution à sec. Le résidu, lavé avec de la potasse caustique étendue pour en éloigner le nitrosonaphtol non transformé, cristallise bien dans l'alcool étendu. Il fond à 95 degrés, se dissout facilement dans l'alcool; il est insoluble dans l'eau.

L'auteur a préparé de la même manière l'éther éthylique $C^{10}H^6(NO)OC^2H^5$, lequel fond à 101 degrés.

Sur la binitrosorésorcine.

Par M. Albert Fitz

La binitrosorésorcine s'obtient en ajoutant à une dissolution aqueuse de résorcine, additionnée d'un peu d'acide acétique, du nitrite de potasse.

Pour obtenir un bon rendement (soit 80 pour 100 du rendement théorique), il est nécessaire d'opérer avec rapidité et à une basse température.

La binitrosorésorcine est difficilement soluble dans l'eau froide, l'alcool et l'acétone, facilement dans l'acétone et l'alcool bouillant d'où elle se précipite en poudre amorphe.

La binitrosorésorcine est un acide assez fort, elle déplace l'acide carbonique et l'acide acétique de leurs combinaisons.

Les sels sont amorphes, à l'exception des sels acides de potasse, de soude, d'ammoniaque et de chaux.

Lorsqu'on cherche à transformer la binitrosorésorcine en binitrorésorcine au moyen de l'acide nitrique, on obtient de la trinitrorésorcine; le permanganate de potasse et le ferricyanure de potassium carbonisent la binitrosorésorcine déjà à froid.

La réduction de la binitrosorésorcine en biamido-résorcine au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique est une opération facile. L'auteur a obtenu le sulfate de biamido-résorcine correspondant à la formule :

$$C^6H^2(NH^2)_2(OH)_2.SO^4H^2 + 1\,{}^1\!/_2\,H^2O$$

Lorsqu'on traite ce sel par les alcalis, la base est mise en liberté, mais elle brunit rapidement à l'air et se décompose.

La diamido-résorcine donne avec le chlorure de fer une coloration bleue qui passe rapidement au brun sale; le composé imide paraît se décomposer à l'air.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 6e année, p. 342.

L'auteur a cherché à préparer d'autres dérivés de la binitrorésorcine, mais on obtient toujours des produits résineux.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 614 et suiv.)

Sur l'action de l'oxyde de plomb sur le fluorène.

Par MM. C. de la Harpe et W.-A. Van Dorp

Les auteurs reçurent, par l'entremise de M. Upmann, une substance très-riche en phénanthrène et qu'on obtient comme produit secondaire de la purification de l'anthracène dans l'usine de M. Greiff, à Riehl, près Cologne.

Ce produit contient une assez grande quantité de fluorène, hydrocarbure qui fut découvert par Berthelot dans le goudron de houille et étudié récemment par M. Barbier.

Ne voulant pas empiéter sur les recherches de M. Barbier, les auteurs se contentèrent d'étudier spécialement l'action de l'oxyde de plomb chauffé sur le fluorène.

On sait, d'après les recherches d'un des auteurs de ce travail et de M. Behr, que l'action de l'oxyde de plomb chauffé sur beaucoup de composés organiques a pour résultat de déterminer une condensation accompagnée d'une élimination d'hydrogène ; c'est ainsi qu'on obtient, au moyen du toluène C^7H^8 et du dibenzyl $C^{14}H^{14}$, le stilbène $C^{14}H^{12}$, au moyen de l'acénaphtène $C^{12}H^{10}$, l'acénaphtylène $C^{12}H^8$, etc.

L'oxyde de plomb agit de la même manière sur le fluorène, mais le produit de la réaction est assez difficile à étudier, car il renferme divers corps dont la séparation n'est pas facile.

Lorsqu'on distille le fluorène sur de l'oxyde de plomb modérément chauffé, on obtient un produit coloré demi-solide qu'on débarrasse de substances résineuses par un traitement alcoolique. Le résidu fut dissous dans un mélange d'alcool et de benzine ; il se sépare au bout de quelque temps de longues aiguilles jaunes qui fondent à 270 degrés ; c'est un hydrocarbure qui contient du carbone et de l'hydrogène dans le rapport de 13 à 7.

La solution mère de cet hydrocarbure fut évaporée et le résidu traité à l'ébullition par de l'acide acétique glacial en quantité insuffisante pour la dissolution ; ce traitement a pour résultat d'enlever le reste du composé jaune dont nous venons de parler, tandis que de gros cristaux rouges restent insolubles. Ces cristaux, purifiés par dissolution dans l'acide acétique glacial, fondent à 182-183 degrés et distillent au-dessus de 360 degrés ; on ne peut pas les obtenir incolores, ils conservent toujours, même après plusieurs cristallisations, leur couleur rouge. Cet hydrocarbure possède la formule $C^{13}H^8$ ou un de ses multiples. Il forme avec l'acide picrique une combinaison cristallisée en aiguilles brunes rouges, facilement décomposable, fondant à 177-178 degrés et possédant la formule $C^{26}H^{16} + C^6H^3N^3O^7$.

Lorsqu'on distille cet hydrocarbure sur de la poudre de zinc chauffée, il se forme avec d'autres produits du fluorène. En la traitant en solution alcoolique bouillante par de l'amalgame de sodium, la solution se décolore peu à peu et il se forme un nouvel hydrocarbure qui cristallise en aiguilles incolores dans un mélange d'alcool et de benzine. Ce composé fond à 241-242 degrés et possède la formule $C^{26}H^{18}$. Il se forme dans cette réaction d'autres produits que les auteurs n'ont pas encore pu isoler.

D'après les recherches de MM. Græbe et Barbier, le fluorène peut être représenté par la formule de constitution :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4- \\ C^6H^4- \end{matrix}\right\} CH^2$$

La formation de l'hydrocarbure fondant à 182 degrés peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4- \\ C^6H^4- \end{matrix}\right\} CH^2 + \left.\begin{matrix} C^6H^4- \\ C^6H^4- \end{matrix}\right\} CH^2 = \left.\begin{matrix} C^6H^4- \\ C^6H^4- \end{matrix}\right\} C = C \left\{\begin{matrix} -C^6H^4 \\ -C^6H^4 \end{matrix}\right. + H^4$$

La composition de la combinaison de cet hydrocarbure avec l'acide picrique et la formation d'un hydrocarbure $C^{26}H^{18}$ par l'action de l'amalgame de sodium prouvent qu'il y a eu condensation de la molécule.

Les auteurs font encore remarquer que les deux hydrocarbures isolés ne sont pas les seuls produits de l'action de l'oxyde de plomb chauffé sur le fluorène ; il se forme encore un composé bien caractérisé qui fond à environ 170 degrés et prend principalement naissance lorsqu'on distille lentement le fluorène sur l'oxyde de plomb.

Les auteurs poursuivent cette étude.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1018 et suiv.)

REVUE DE QUELQUES APPAREILS A L'USAGE DES LABORATOIRES

Par M. A. Guerout (1)

Sur une forme particulière de pissette.

Par M. George Foord

Par sa construction, cette pissette présente un avantage qui dans les analyses chimiques n'est pas à dédaigner : c'est que, plus que toutes les autres formes généralement adoptées, elle préserve de toute souillure l'eau distillée qui s'y trouve contenue. La figure 1 fera très-bien comprendre en quoi cette pissette diffère des autres. La principale addition consiste en un réservoir *b* formé par un renflement du tube par lequel on souffle, et dans lequel la partie inférieure du tube se prolonge en se recourbant vers le haut. Par suite de cette disposition, les poussières de l'atmosphère ont un accès beaucoup plus difficile dans le flacon et, en outre et surtout, l'eau ne peut jamais être souillée par la salive de l'opérateur.

Ajoutons que le tube par lequel sort le jet d'eau est articulé en *a* d'une façon que la figure fera aisément comprendre, et peut ainsi se mouvoir dans tous les sens dans un plan vertical, de sorte que l'appareil réunit toutes les conditions désirables.

Pissette à jet continu.

Par M. le docteur O. Bach.

Cette pissette offre, sur la pissette à jet continu ordinairement en usage, cet avantage que la soupape en caoutchouc ne se trouve en contact ni avec l'eau ni avec la vapeur, et peut par conséquent fonctionner pendant plus longtemps. Dans une pissette ordinaire, on substitue au tube par lequel on souffle un appareil représenté par la figure 2. Il se compose d'un bout de tube de verre *a*, large environ de 8 millimètres et long de 6 centimètres, auquel est soudé un tube plus étroit *b*, du diamètre ordinairement employé; un peu au-dessous du point de réunion des deux tubes, se trouve soudé à *b* un bout du même tube *c*, long de 2 centimètres. Au-dessus de *c*, le tube large *a* est un peu epaissi, comme le montre la figure, et courbé au dessus de cet épaississement, et son extrémité est fermée par une soupape de Bunsen *d*. Une fois ce tube adapté au bouchon de la pissette, lorsqu'on veut se servir de celle-ci, on la prend à la main, on bouche *c* avec le pouce et l'on insuffle de l'air par *d*. Lorsqu'on a ainsi produit une certaine pression dans l'intérieur de la pissette, on cesse de souffler, et le iquide continue à s'écouler jusqu'à ce que la pression intérieure soit devenue égale à la pression atmosphérique, ou bien jusqu'à ce qu'on débouche *c*.

Sur un flacon pour l'acide fluorhydrique.

Par M. George Foord

L'acide fluorhydrique, qui rend de si grands services en analyse minérale, et en particulier

---

(1) Voir les années : 1872, p. 212, 531, 423, 547, 1018 ; — 1873, p. 65 et suiv., 70, 302, 563.

pour la décomposition des silicates, est cependant beaucoup moins employé qu'il ne le devrait être, en raison des accidents qui peuvent résulter de son contact avec la peau.

M. G. Foord propose d'adapter aux flacons en gutta-percha généralement employés pour conserver cet acide, un bouchon de forme particulière, qui permet de s'en servir en toute sécurité. Par cette addition, le flacon se trouve transformé en une sorte de burette au moyen de laquelle on peut verser le liquide, soit goutte à goutte, soit sous forme de filet mince.

L'appareil se compose d'un tube de gutta-percha de diamètre convenable pour entrer aisément dans le col du flacon. On prend ce tube d'environ 5 centimètres de longueur, et à l'une de ses extrémités on coupe deux fragments triangulaires, ainsi que le montre la figure 3; on introduit entre les deux lambeaux ainsi formés un petit cylindre de bois, on ramollit le tube devant le feu et rapprochant les deux parties on les soude l'une à l'autre de manière à former un cône (Fig. 4). Un anneau de gutta-percha également ramolli est alors fixé un peu au-dessous de la base du cône, afin de servir d'arrêt. Chauffant de nouveau la partie conique, on la courbe doucement, de manière qu'elle fasse avec la partie cylindrique un angle de 130 degrés (Fig. 5), et lorsqu'elle est refroidie on pratique à l'angle, à l'aide d'un perce-bouchon, une ouverture circulaire; prenant alors un bout du même tube de gutta-percha de 2 centimètres environ de longueur, on le rend très-légèrement conique en opérant comme précédemment, on chauffe et on applique son extrémité la plus étroite contre les bords également chauffés de l'ouverture; on opère ainsi une soudure et l'on forme une tubulure latérale. On adapte à cette tubulure un bouchon, que l'on fait aisément en pétrissant de la gutta-percha ramollie; on enlève le petit cylindre de bois et on le remplace par un petit tube de platine (fait en roulant une petite lame et la soudant à l'or). On fixe ce petit tube à la gutta-percha en la chauffant légèrement. Tout l'appareil est fixé à demeure sur le col du flacon au moyen de cire jaune fondue, et l'on ferme de la même manière le bouchon de la tubulure latérale. Quant au petit tube de platine, lorsqu'on ne se sert pas du flacon, on le bouche avec une boulette de cire. Le flacon en gutta-percha est enfin placé dans une enveloppe en fer-blanc dans laquelle il est retenu par un coin de liége. Il présente alors la forme indiquée par la figure 6. Pour l'usage on verse le liquide par le petit tube de platine, et tant qu'il y a encore de l'acide dans le flacon on n'a jamais besoin d'enlever le bouchon de la tubulure latérale. C'est par cette tubulure que s'effectue le remplissage.

Sur une nouvelle burette.

Par M. le docteur G.-A. Kömz

Nous ne ferons que mentionner cet appareil, dont les figures 15 et 16 donnent une idée suffisante. C'est un tube dont la partie effilée, épaissie de manière à former un conduit capillaire, est usée latéralement à la meule en forme de biseau; l'ouverture latérale est fermée soit par une petite lame de caoutchouc *r*, soit par une petite plaque de platine *ia*. Dans les deux cas ces plaques sont maintenues par un ressort en laiton platiné, et une vis *s* permet d'ouvrir les orifices en écartant le ressort.

Modification du siphon pour les liquides vénéneux ou corrosifs.

Par M. A. Weinhold

La plupart des formes de siphon que l'on a proposées dans ces derniers temps présentent l'inconvénient de ne pouvoir être employées avec des flacons à col étroit. La modification adoptée par M. Weinhold est au contraire applicable dans tous les cas. Elle repose sur le principe de l'aspiration d'une colonne liquide par un rapide courant d'air.

Ce siphon a sensiblement la même forme que le siphon ordinaire à tube latéral, il n'en diffère que par le mode d'insertion du petit tube. Ce dernier est, comme d'ordinaire, disposé parallèlement à la longue branche du siphon, mais au lieu qu'il se recourbe pour venir se souder sur cette branche, c'est celle-ci qui avance légèrement à son extrémité inférieure en formant une sorte de coude dans lequel le petit tube effilé en pointe se trouve introduit et soudé

à la lampe. Les figures 7 et 8 feront d'ailleurs bien comprendre cette disposition. On conçoit que si l'on souffle fortement par le tube latéral, le courant d'air rapide ainsi déterminé produira une aspiration suffisante pour amorcer le siphon. Comme dans tous les appareils reposant sur le principe d'aspiration par un courant d'air, il est important que les tubes aient des dimensions convenables. Il est bon que l'ouverture *a* ait $1^{mm}.5$, et que le diamètre intérieur de tous les tubes ainsi que celui de l'ouverture *b* soit de 5 millimètres. La distance entre *a* et *b* doit être de 25 millimètres.

Sur un nouveau densimètre.

Par M. Paquet

Ce très-ingénieux instrument tient à la fois de l'aréomètre de Nicholson et de celui de Baumé. Il est destiné à donner la densité des corps solides dont on peut avoir des fragments de faible volume, et cela sans employer ni poids ni balance et par simple immersion dans l'eau. Voici la description qu'en donne son auteur :

Cet instrument a la forme d'un aréomètre de Baumé, à renflement en poire allongée, portant une tige (d'environ $^1/_2$ centimètre carré de section et 15 centimètres de longueur) qui est surmontée d'un tube plus large fermé inférieurement et divisé en centimètres cubes et dixièmes de centimètres cubes; le 0 est placé au niveau du deuxième centimètre cube, et l'instrument est lesté de telle sorte qu'il s'enfonce dans l'eau jusqu'à l'origine inférieure de la tige, lorsque le tube est rempli d'eau jusqu'au 0 du tube large, et renferme par suite 2 centimètres cubes de ce liquide. La tige porte également une graduation dont le 0 est à l'origine inférieure, et dont les autres divisions s'obtiennent ainsi : Le densimètre devant servir pour des poids inférieurs à 6 grammes, par exemple, on met dans le tube supérieur, contenant déjà de l'eau jusqu'au 0, un poids de 6 grammes, ou bien on ajoute 6 centimètres cubes d'eau; il s'enfoncera jusqu'à une certaine hauteur où l'on inscrit 60; on partage la distance de 0 à 60 en 60 parties égales (si le tube est calibré), et chacune correspond à 1 décigramme; on prolonge les divisions au-dessus, s'il y a lieu.

Pour déterminer une densité avec cet instrument, on verse dans le tube large 2 centimètres cubes d'eau; elle s'élève jusqu'au 0; on le plonge dans l'eau, il affleure au 0. On introduit le corps dans le tube supérieur, ce qui force le niveau du liquide contenu dans ce tube à s'élever jusqu'à la division 3, par exemple; le volume du corps est donc 3 centimètres cubes. L'instrument s'enfonce dans l'eau jusqu'à une certaine division de la tige, 55 par exemple : le poids ajouté est 55 décigrammes ou $5^{gr}.5$. La densité est donc $\frac{5.5}{3}$.

Ce densimètre peut aussi servir pour les densités des liquides; on opère alors à peu près comme avec celui de Rousseau.

Sur la détermination du point de fusion.

Par M. J. Piccard, de Bâle.

Le procédé généralement employé pour déterminer les points de fusion consiste à placer un fragment du corps dans un petit tube capillaire que l'on applique contre la boule d'un thermomètre et à plonger ce thermomètre dans un bain d'eau, d'huile ou de paraffine. On observe alors l'instant où la masse, qui, à l'état solide, était opaque, devient transparente. Cette méthode a l'inconvénient d'être basée sur un simple changement de nuance. Dans un bain d'eau bien clair, avec un éclairage convenable et de bons yeux, ce changement peut être observé avec une grande précision pour la plupart des substances; mais lorsque le point de fusion est élevé et que l'on se sert d'un bain de paraffine qui, ayant déjà servi, est coloré et quelque peu trouble, lorsqu'en outre on a déjà les yeux fatigués par une observation attentive, la substance prend avant la fusion un aspect miroitant ou une couleur foncée, et l'on peut, dans les cas défavorables, commettre une erreur de 10 à 20 degrés. Il y avait donc lieu de chercher à remplacer l'observation de la transparence par un autre indice de la fusion complète. C'est ce qu'a fait l'auteur, et voici la méthode qu'il a adoptée :

On prend un tube ordinaire à dégagement, on le rétrécit à la lampe à une distance de 2 à 3 centimètres d'une de ses extrémités, puis 2 ou 3 centimètres plus bas on l'effile en un tube capillaire que l'on recourbe tout près du gros tube, de manière à former de l'ensemble un tube en U (Fig. 9). On introduit par la branche large un petit fragment de la matière à essayer et l'on chauffe jusqu'à fusion, de telle sorte que la substance liquide vienne en se solidifiant former un petit bouchon en *a*. On ferme alors à la lampe la branche large en fondant la partie effilée. On forme ainsi au-dessus de la matière un grand réservoir à air *b*. On fixe ce tube au moyen d'un anneau de caoutchouc le long du thermomètre, de manière que la courbure vienne au milieu de la boule du thermomètre, et on plonge le tout dans le bain de paraffine de façon que le réservoir d'air soit complétement recouvert par le liquide. On chauffe ce bain en agitant constamment. Dès que la substance est complétement fondue, elle se trouve projetée dans le tube capillaire par la pression de l'air du réservoir. Ce mouvement est si subit, que l'observation ne laisse rien à désirer au point de vue de la précision. Il n'y a pas à craindre que cette projection se produise avant fusion complète, par suite du ramollissement de la substance. Le tube étant, en effet, conique à l'endroit où est placé le corps, le ramollissement ne fait que produire une plus grande adhérence du bouchon. Au contraire, comme la projection ne se produit qu'après fusion complète, on obtiendrait plutôt des résultats d'une idée trop élevés, lorsque l'on a employé un trop gros fragment de substance.

Le seul cas où ce procédé ne soit pas applicable est celui des corps qui se contractent fortement en se refroidissant. La fermeture n'est pas alors hermétique et l'air du réservoir peut se dilater à son gré, de sorte que la projection est presque nulle au moment de la fusion. Dans ce cas, il suffit de mettre au fond du réservoir, par-dessus la substance, une goutte de mercure *c*.

Dans le cas des corps dont le point de fusion est très-élevé ou qui sont fortement colorés, ce procédé donne, d'après son auteur, d'excellents résultats. Dans les autres cas il peut utilement servir de contrôle.

Nouveau chalumeau.

Par M. J. Rabs

Le chalumeau ordinaire, si commode lorsqu'on sait bien s'en servir, est cependant d'un usage difficile pour certaines personnes qui ne peuvent réussir à produire ce jeu des muscles de la face, indispensable lorsqu'il s'agit de faire sortir du chalumeau un jet d'air continu. C'est à ces personnes surtout que pourra être utile le chalumeau de M. Rabs.

Cet instrument (Fig. 10) se compose d'un support vertical *b*, le long duquel peut glisser, au moyen d'une vis de pression *c*, un réservoir de chalumeau *a* muni de son dard. Au lieu du tube métallique par lequel on souffle, ce réservoir porte un tube de caoutchouc *e*, muni d'une embouchure en verre ou en os *f*. Pour que l'on puisse donner au jet d'air une certaine continuité, le réservoir est relié latéralement à un petit ballon en caoutchouc mince, analogue aux petits ballons à gaz des enfants; ce ballon est renfermé dans une enveloppe en fer blanc mince *d* qui le protége contre les étincelles et autres projections; enfin, une petite soupape de caoutchouc, placée à la naissance du tube *e*, empêche l'air de revenir en *f*.

Ce chalumeau, qui a déjà été introduit en Allemagne dans plusieurs laboratoires, pourra, en outre, être utile à certains ouvriers, tels que joailliers, orfèvres, etc.

Sur une manière de plier les filtres.

Par M. le professeur Stolba

A l'occasion de quelques analyses quantitatives dans lesquelles, en raison de la petite quantité de substance en expérience, la quantité de cendres du filtre avait une influence notable, M. Stolba a cherché à restreindre autant que possible cette quantité de cendres. Dans ce but, il a imaginé de faire les filtres avec environ moitié moins de papier que l'on n'en emploie ordinairement. La figure 11 indique le procédé qu'il emploie : *a b c d* représente une feuille (de

papier à filtrer pliée en deux, suivant $c\ d$, de sorte que dépliée elle aurait une grandeur double du rectangle $a\ b\ c\ d$. Pour faire le filtre à l'aide de cette feuille ainsi pliée, on ramène l'arête $a\ c$ en $a^2\ c^2$, de façon à faire un pli suivant $a^1\ c^1$. Après avoir bien aplati ce pli, on plie une deuxième fois, de manière que $a^1\ c^1$ vienne en $a^3\ c^3$, en faisant un pli suivant $a^2\ c^2$; enfin on ramène $a^2\ c^2$ en $a^4\ c^4$, ce qui donne un dernier pli suivant $a^3\ c^3$. On coupe alors le papier de façon à former un quart de cercle de a^3 en d, on ouvre et on introduit le filtre ainsi fait dans un entonnoir de forme convenable. On mouille le papier, et on applique le bourrelet au moyen d'un agitateur contre l'entonnoir.

Tube pour mélange des liquides en l'absence de l'air.

Par le docteur Richard Gscheidlen

Lorsque l'on veut faire agir des liquides l'un sur l'autre dans un tube fermé, et qu'ils ne doivent être mélangés qu'après la fermeture du tube, on introduit en général l'un des deux liquides renfermé dans une ampoule à bec effilé que l'on casse ensuite en agitant le tube fermé. Cette opération est quelquefois assez difficile, et M. Gscheidlen propose d'opérer de la manière suivante : On prend deux bouts d'un même tube; on effile l'un de ces deux bouts de tube que l'on ferme et que l'on recourbe à angle droit sur une très-faible longueur. On introduit alors cette partie effilée dans l'une des extrémités de l'autre tube, et dans cette position on soude les deux tubes l'un à l'autre. Après refroidissement, on introduit l'un des liquides dans la partie dont l'extrémité a été effilée et on ferme à la lampe; puis on verse le second liquide de l'autre côté du tube, et après y avoir introduit avec précaution un fragment de verre un peu gros on ferme également ce côté du tube. Pour opérer le contact des deux liquides, il n'y a qu'à faire venir frapper le morceau de verre contre la pointe fine, qui se trouve ainsi brisée. La figure 12 donne une idée de l'appareil.

Cette disposition semble pouvoir rendre des services dans certains cas et c'est pourquoi nous la signalons; cependant elle doit donner au tube une fragilité qui, dans bien des circonstances, s'opposera à son emploi.

Sur un perfectionnement du bec à gaz de Bunsen.

Par M. Henri Morton

Il arrive souvent, lorsque la pression du gaz est un peu faible, que la flamme du bec de Bunsen ordinaire rentre dans l'intérieur du tube. M. Morton a étudié la cause de ce phénomène, et il a conclu de ses expériences que le retrait de la flamme a lieu toutes les fois qu'une partie de la colonne ascendante de gaz et d'air mêlés arrive à l'orifice avec une vitesse moindre que la vitesse de combustion. Or, dans le bec de Bunsen ordinaire à tube cylindrique, il est évident que le frottement de la surface de la colonne ascendante de gaz aura pour résultat de diminuer la vitesse des parties frottantes. Il s'ensuit que la partie centrale de la colonne gazeuse sort du tube avec une vitesse plus grande que celle avec laquelle la combustion peut s'effectuer, et qu'il n'y a pas à craindre le retrait de cette partie de la flamme, « *tandis que les parties marginales s'échappent si lentement que la vitesse de la combustion descendante excède celle du mouvement ascendant et qu'il en résulte un retrait de la flamme.* »

Ces considérations ont conduit M. Morton à penser que l'on supprimerait le retrait de la flamme, si l'on remplaçait l'écoulement des gaz au travers d'un tube cylindrique par un écoulement en paroi mince, auquel cas on n'observe plus les différences de vitesse que nous venons de signaler.

Il y est arrivé de la façon la plus simple en modifiant la lampe de la manière indiquée par la figure 13. Conservant au tube sa hauteur ordinaire, il augmente son diamètre; mais il le contracte à son sommet de telle sorte que l'orifice d'échappement ait environ les deux tiers de la section du tube. Une telle disposition produit le même effet qu'une ouverture pratiquée dans une mince paroi horizontale.

D'après l'auteur, une lampe ainsi construite donne une flamme non éclairante avec des

pressions de gaz comprises entre 2,5 et 4 centimètres d'eau. Avec la plus faible de ces pressions, les plus violentes secousses même ne suffisent pas pour faire rentrer la flamme, et l'on a pu agiter vivement la lampe dans l'air, au point même de l'éteindre, sans produire le retrait de la flamme. Dans les mêmes conditions de pression, la flamme d'un bec de Bunsen ordinaire rentre dans le tube sous l'influence du plus léger courant d'air.

Soufflerie à eau.

Par M. le docteur Bach

Pour éviter, lorsqu'on souffle le verre, la fatigue de la pédale, l'auteur a construit une soufflerie à eau dont il se sert depuis quelque temps dans son laboratoire. Comme on le voit par la figure 14, cet appareil consiste en une sorte de pompe de Sprengel, *a b c d*, présentant avec la disposition ordinaire cette différence que la branche *c d*, un peu plus large que le tube *a b*, se relève en haut et vient se terminer un peu au-dessus de *a*. L'eau mélangée d'air arrive par le tube *a b* dans le gros tube *A*, large de 4 centimètres et long de 50 centimètres. Il se produit dans ce tube un excès de pression, et l'eau s'écoule par le tube *e f g h*. Ce tube est courbé de telle sorte que *e* et *h* se trouvent au même niveau, de telle sorte que l'eau ne peut s'écouler que quand la pression de l'air fait équilibre à une colonne d'eau égale à *e f*. L'air emmaganisé dans le tube *A* s'écoule par le petit tube *i*, qui est mis en communication avec la lampe d'émailleur au moyen d'un tube en caoutchouc. Quand l'appareil est en marche, on obtient un jet très-régulier produisant une flamme bien tranquille. Inutile d'ajouter que cet appareil peut être employé également comme pompe aspirante.

Cette disposition, qui n'est pas tout à fait neuve, dans son principe du moins, pourra être utilisée surtout, non pas tant pour souffler le verre, ainsi que l'indique l'auteur, que pour certaines calcinations où l'on a besoin de porter à une haute température, pendant un certain temps, un creuset de platine.

Nettoyage des vases de laboratoire.

Le *Journal de Dingler* contient sur ce sujet divers procédés qui méritent d'être signalés :

Les flacons qui ont contenu de l'huile ou des matières grasses peuvent être aisément nettoyés avec une solution de permanganate de potasse. Il se forme du peroxyde de manganèse hydraté ; on ajoute alors de l'acide chlorhydrique fort. Cette addition produit un dégagement de chlore qui décompose la matière organique et permet le lavage à l'eau.

Lorsque les flacons ont contenu des solutions résineuses, il faut les laver avec une lessive alcaline caustique et les rincer ensuite à l'alcool ; lorsqu'ils ont contenu des essences telles que l'essence de térébenthine, le pétrole, le photogène, etc., on les lave avec 30 ou 40 grammes d'acide sulfurique et on les rince ensuite parfaitement dans un courant d'eau.

SUR UN OUTREMER NOUVEAU D'UNE NUANCE PUREMENT VIOLETTE

Par M. Robert Lussy

A l'Exposition universelle de Vienne en 1873 apparut, pour la première fois, un outremer tout à fait violet. D'après les conseils de M. le professeur E. Kopp, j'ai fait un examen de cette matière colorante, dont il mit une quantité suffisante à ma disposition. Les propriétés et la composition de cet outremer violet n'ayant été jusqu'ici l'objet d'aucune publication, il m'a semblé intéressant de le soumettre à un examen spécial.

Le nouvel outremer se présente sous forme d'une poudre violette d'une nuance assez claire. Il est tout à fait homogène lorsqu'on l'examine sous le microscope. En tout cas, il n'y a pas deux substances mêlées, — par exemple une poudre bleue avec une autre d'une cou-

leur rouge, — comme on pourrait le supposer au premier coup d'œil. L'alcool n'en extrait rien, même en faisant bouillir. En le portant au rouge, ce violet outremer devient tout à fait bleu au bout de quelques instants et puis, en chauffant jusqu'à fusion, on obtient une masse blanche. Les acides l'attaquent de la même manière que les autres outremers. Toute la masse change de couleur et il s'en dégage une certaine quantité d'acide sulfhydrique. Comme on sait, la réaction avec une solution d'alun est très-importante au point de vue technique pour toute sorte d'outremer. Mais malheureusement cette belle modification violette s'altère facilement. En chauffant avec une solution assez étendue d'alun, elle devient très-claire après quelques minutes ; lorsqu'on la laisse réagir à la température ordinaire, la transformation se fait plus lentement. D'abord la couleur se change en lilas et puis elle devient peu à peu plus claire. Après une semaine, toute la masse est presque complétement blanche. Cette propriété est très-caractéristique pour cet outremer violet, parce que ceux qui ont une nuance rougeâtre sont ordinairement assez résistants contre une solution d'alun. L'action des alcalis est très-différente. L'ammoniaque et le carbonate de sodium ne produisent aucun changement ni à chaud ni à froid ; par contre, l'hydrate de sodium réagit d'une manière très-intéressante. En chauffant cet outremer violet avec une solution d'hydrate de sodium, on obtient une poudre bleue et on trouve, dans la solution, de la silice et du soufre. Il était maintenant très-important de savoir si ce résidu bleu présentait les propriétés et la composition moyenne d'un outremer ordinaire. Mais, avant tout, une analyse quantitative devait fixer la composition de l'outremer violet. L'analyse qualitative constata la présence de silice, d'acide sulfurique, de soufre, d'oxydes d'aluminium, de sodium et de calcium. Dans beaucoup d'espèces d'outremer, on trouve une certaine quantité de fer ; dans cette modification violette, il n'y en a pas trace. De même, elle ne contient point de soufre libre, mais une petite quantité de potassium tellement minime qu'il n'est pas possible de la peser. De plus, quelques observateurs ont trouvé, dans plusieurs sortes d'outremer bleu, de l'hyposulfite de sodium ; dans mon outremer violet, je ne pouvais en constater la présence, même avec les réactions les plus sensibles. En le lavant à l'eau bouillante, on peut en extraire du sulfate de sodium, qui n'est qu'une impureté, parce qu'après cette opération la couleur a la même nuance qu'auparavant.

1^{gr}.703 d'outremer violet perdent en lavant
0^{gr}.219, ce qui correspond à une perte de poids de 12.85 pour 100.

Je décomposai ensuite cet outremer par l'acide chlorhydrique ; il se forme, dans ce cas : 1° de l'acide sulfhydrique gazeux ; 2° une solution de diverses substances, et 3° un résidu. Le soufre qui se dégage sous forme d'acide sulfhydrique, en traitant l'outremer avec de l'acide chlorhydrique, fut déterminé par titration avec le permanganate de potassium. 1^{gr}.25 donnèrent le résultat suivant :

1 centimètre cube $NMnKO^4$ ..... = 0^{gr}.0017 H^2S
6^{cc}.5 $NMnKO^4$ ..... = 0^{gr}.011 H^2S ou
0^{gr}.0103 S ;

Ce qui correspond à 0.82 pour 100 S.

Ordinairement, on nomme cette partie de soufre *α soufre*.

Pour la seconde analyse, je pris 4^{gr}.534 d'outremer. Les résultats obtenus sont :

SiO^2	47.23	pour 100.
H^2SO^4	1.88	—
Al^2O^3	20.93	—
Na^2O	19.28	—
CaO	1.97	—
α S	0.82	—
β S	9.25	—
Résidu (sable et argile)	0.06	—
	101.42	pour 100.

Les nombres obtenus pour le soufre furent contrôlés en laissant fondre une autre quantité d'outremer avec un mélange de carbonate et d'azotate de sodium et un peu de soude caus-

tique. De cette manière, tout le soufre se change en acide sulfurique qu'on précipite avec le chlorure de baryum.

Après avoir reconnu la composition de cet outremer violet, je me mis à étudier la réaction de l'hydrate de sodium, que j'ai déjà mentionnée. En le chauffant avec de l'hydrate de sodium, il reste une poudre bleue d'une belle nuance claire qui, par l'action continue de l'alcali, ne change plus de couleur. Dans la solution, on trouve une grande quantité de silice et un peu de soufre. Maintenant, il est clair que, si le résidu insoluble se comporte comme un outremer bleu et si sa composition, en y ajoutant les quantités dissoutes de soufre et de silice, représente la composition primitive de l'outremer violet, l'on est autorisé à admettre que l'outremer violet ne se distingue de la modification bleue que par une plus grande quantité de silice et de soufre.

$4^{gr}.783$ d'outremer perdirent :
$0^{gr}.625$ de poids, ce qui fait 13.06 pour 100.

L'analyse décompose une quantité en :

12.44 pour 100 de SiO^2 et
0.62 — de soufre.

C'est alors que je fis l'analyse exacte des $4^{gr}.158$ de poudre bleue qui restaient. Je trouvai des nombres qui, dans les éléments essentiels, ne sont pas trop différents de ceux qui ont été publiés pour les outremers ordinaires bleus. Ils constituent, avec la quantité de soufre et de silice indiquée plus haut, la composition de l'outremer violet. Cette substance bleue présente, du reste, dans le plus grand nombre de ses réactions, une grande analogie avec l'outremer bleu ordinaire. Seulement, la réaction avec une solution d'alun est différente parce que, dans ce cas, la décoloration s'accomplit à chaud avec une extrême rapidité, ce que ne font pas les outremers bleus du commerce. Abstraction faite de cette particularité, on peut le désigner comme un outremer bleu, et il paraît donc que la différence entre les outremers violets et bleus consiste principalement dans une plus grande quantité de silice et peut-être, en second lieu, dans une petite quantité du soufre α. Une telle recherche analytique ne contribue en rien à la solution de la question : sous quelle forme le soufre se trouve dans les outremers.

J'avais terminé ce travail lorsque M. le professeur E. Kopp me communiqua un Mémoire très-complet de MM. Dollfus et Goppelsrœder, de Mulhouse (1), qu'il venait de recevoir, contenant un examen comparatif des outremers verts, bleus et violets. J'ai étudié cet excellent travail avec un très-grand intérêt, et c'était pour moi une véritable satisfaction de voir que les auteurs, dans les choses principales, étaient arrivés aux mêmes résultats que ceux obtenus par moi-même dans mes recherches. Ils ont constaté une augmentation de la quantité de silice, de l'outremer vert au bleu et du bleu au violet. Une seule observation n'est point d'accord avec la mienne et elle concerne la réaction des outremers sur une solution d'alun. MM. Dollfus et Goppelsrœder disent que les outremers violets résistent beaucoup mieux que les bleus, tandis que j'avais trouvé le contraire. Naturellement, j'ai répété à l'instant mes expériences. J'ai pris, pour cette comparaison, six échantillons d'outremers bleus de nuances diverses et deux échantillons de violet, dont l'un avait été purifié par lavage avec de l'eau chaude. De chacun de ces échantillons, la même quantité fut employée. Ils furent mélangés avec la même quantité d'une solution d'alun d'égale concentration et chauffés graduellement au bain d'eau. Après avoir répété ces expériences avec le plus de soins possible, je ne puis que confirmer ce que j'ai dit sur la réaction des outremers bleus et violets. Les bleus résistent beaucoup mieux que les violets, surtout lorsqu'ils sont purifiés de sulfate de sodium. Je ne puis interpréter cette différence entre l'outremer violet de MM. Dollfus et Goppelsrœder et le mien qu'en admettant que nous avons opéré sur des échantillons de nature un peu différente.

Zurich, juillet 1875. Laboratoire de M. le professeur E. Kopp.

---

(1) Nous avons remis cet important travail à M. Alfred Naquet, qui s'est chargé d'en faire une analyse avec les considérations que comporte la nature si curieuse de l'outremer. Dr Q.

REVUE D'ASTRONOMIE

Par M. R. Radau

La constante de l'aberration.

On sait que le phénomène de l'aberration de la lumière a été découvert par Bradley, en 1728, et que l'illustre astronome anglais a fait cette découverte en examinant les déclinaisons de l'étoile Gamma du Dragon, observées par lui et par Molyneux à Kew, près de Londres, à l'aide d'un secteur zénithal, et celles de quelques autres étoiles, observées par lui seul, à l'aide d'un autre secteur, à Wanstead, après la mort de Molyneux. Ce qu'on sait moins, c'est que les distances zénithales de la Polaire, observées par Flamsteed de 1689 à 1697, et dont Flamsteed lui-même avait signalé les inégalités périodiques, donnent pour l'aberration à peu près la même valeur qui lui est attribuée par Bradley, ainsi que l'a démontré M. Peters dans ses *Recherches sur la parallaxe des étoiles fixes;* seulement Flamsteed n'avait pas reconnu la véritable cause des inégalités constatées par lui, il avait cru d'abord qu'elles pouvaient s'expliquer par une parallaxe. Il ne tarda pas à se convaincre que cette explication était inadmissible; les différences d'environ 40 secondes qu'il avait trouvées entre les distances zénithales des mois de juin et décembre ne pouvaient provenir d'un simple changement de position de la terre : il eût fallu pour cela qu'elles eussent été observées, non pas de juin à décembre, mais de mars à septembre. Ajoutons que l'abbé Picard, en France, avait constaté des variations annuelles tout à fait analogues dans les distances zénithales de la Polaire bien avant Flamsteed, mais sans pouvoir plus que celui-ci les expliquer.

A l'époque de Bradley, la théorie newtonienne de la lumière, appelée *théorie de l'émission*, florissait encore; elle se prêtait avec la plus grande facilité à l'explication du phénomène de l'aberration. Dans cette théorie, la lumière est un fluide dont les molécules, lancées comme des flèches, viennent frapper la rétine de l'œil. Dès lors rien de plus aisé que de concevoir la déviation apparente d'un rayon lumineux qui parvient à l'œil d'un observateur entraîné par le mouvement de translation de la terre : c'est une illusion d'optique qui résulte de la composition du mouvement de la lumière et du mouvement de l'observateur. Figurons-nous un navire en marche qu'un boulet traverse de part en part. Si le navire était immobile, la ligne qui joint les deux trous percés dans les deux parois opposées indiquerait exactement la direction du coup; mais si le bâtiment se déplace pendant le trajet du boulet, le trou de sortie sera *en arrière* du point qui eût été frappé si le bâtiment était resté en place, et les deux traces visibles du coup n'en indiqueront plus la vraie direction : l'*aberration* ou déviation apparente du coup sera d'autant plus sensible que la marche du navire est plus rapide, car la direction apparente du coup sera la diagonale du parallélogramme formé par les vitesses du boulet et du navire.

C'est ainsi que l'aberration de la lumière des étoiles, ou l'erreur des positions apparentes due au mouvement de translation de la terre, dépend du rapport de la vitesse de la terre à la vitesse de la lumière, rapport qui ne diffère pas beaucoup de $\frac{1}{10,000}$, puisque la terre se meut dans son orbite avec une vitesse moyenne de 30 kilomètres par seconde, tandis que la vitesse de propagation de la lumière est de 300,000 kilomètres par seconde en nombres ronds. Ils s'ensuit que le plus grand déplacement apparent d'une étoile, dû à l'aberration, peut atteindre 20 secondes, le sinus de 20 secondes étant à peu près égal à $\frac{1}{10,000}$, et qu'on observera ce maximum de déviation quand la direction du mouvement de la terre dans son orbite sera perpendiculaire à la direction où nous voyons l'étoile. Or, cette déviation se manifestant en sens contraire à deux époques différentes de l'année, il en résulte des différences totales d'environ 40 secondes dans les positions observées.

On a bien souvent comparé l'illusion d'optique qui constitue l'aberration à cette autre

illusion qui, à travers les vitres du wagon de chemin de fer en marche, nous fait paraître obliques les filets d'eau perpendiculaires formés par la succession des gouttes de pluie. En effet, le mouvement du train nous trompe sur la direction des filets liquides comme le mouvement de la terre nous trompe sur la direction où nous voyons les astres. Le déplacement horizontal du voyageur produit ici le même effet que l'on observerait si, le train étant arrêté, les gouttes de pluie étaient, tout en tombant, animées d'un mouvement horizontal d'avant en arrière. Elles tombent obliquement *par rapport aux fenêtres* du wagon en marche. Si, passant le bras par la fenêtre ouverte, le voyageur tenait à la main un tube vertical pendant que le train marche, les gouttes qui tomberaient dans le tube ne le traverseraient point, elles le mouilleraient en dedans, du côté qui est en arrière; pour leur permettre de passer librement, il faudrait pencher le tube en avant, et l'inclinaison qu'il aurait alors ferait connaître le rapport de la vitesse verticale des gouttes de pluie à la vitesse horizontale du train. C'est ainsi que le rayon lumineux qui traverse le tube de la lunette entraînée par la terre est dévié en arrière du réticule de l'oculaire, et il en résulte que les étoiles nous apparaissent non pas dans la direction où elles sont réellement, mais en avance d'un petit angle dans le sens du mouvement de la terre. La valeur maximum de cet angle est ce qu'on appelle la *constante de l'aberration*. Les déplacements successifs que l'aberration fait subir à tous les astres dans le cours d'une année font décrire à ces derniers de petites ellipses autour de leurs positions moyennes, ellipses qui sont comme les mille reflets de l'orbite annuelle de la terre.

Toutes ces explications supposent évidemment que la propagation de la lumière qui arrive à l'observateur est indépendante du mouvement de translation de ce dernier. Dans la théorie de l'émission, cela s'entend de soi-même; mais comment concilier le phénomène de l'aberration avec la théorie des ondulations, où la lumière n'est qu'une oscillation qui se transmet de proche en proche dans un fluide universel? Il faut admettre que l'éther où se propagent les vibrations lumineuses ne participe pas au mouvement des corps pondérables qu'il enveloppe et pénètre. « Je n'ai pu, jusqu'à présent du moins, concevoir nettement le phénomène de l'aberration, dit Fresnel (1), qu'en supposant que l'éther passe librement au travers du globe, et que la vitesse communiquée à ce fluide subtil n'est qu'une petite partie de celle de la terre, n'en excède pas le centième par exemple. Quelque extraordinaire que paraisse cette hypothèse au premier abord, elle n'est point en contradiction, ce me semble, avec l'idée que les plus grands physiciens se sont faite de l'extrême porosité des corps. On peut demander, à la vérité, comment, un corps opaque très-mince interceptant la lumière, il arrive qu'il s'établisse un courant d'éther au travers de notre globe. Sans prétendre répondre complètement à l'objection, je ferai remarquer cependant que ces deux sortes de mouvements sont d'une nature trop différente pour qu'on puisse appliquer à l'un ce qu'on observe relativement à l'autre. Le mouvement lumineux n'est point un courant, mais une vibration de l'éther. L'on conçoit que les petites ondes élémentaires dans lesquelles la lumière se divise en traversant les corps peuvent dans certains cas se trouver en discordance lorsqu'elles se réunissent, en raison de la différence des chemins parcourus ou des retards inégaux qu'elles ont éprouvés dans leur marche, ce qui empêche la propagation des vibrations ou les dénature de façon à leur ôter la propriété d'éclairer, ainsi que cela a lieu d'une manière très-frappante dans les corps noirs, — tandis que les mêmes circonstances n'empêcheraient pas l'établissement d'un courant d'éther. L'on augmente la transparence de l'hydrophane en la mouillant, et il est évident que l'interposition de l'eau entre les particules, qui favorise la propagation des vibrations lumineuses, doit au contraire être un petit obstacle de plus à l'établissement d'un courant d'éther, — ce qui démontre bien la grande différence qui existe entre ces deux espèces de mouvements. L'opacité de la terre n'est donc pas une raison suffisante pour nier l'existence d'un courant d'éther entre ses molécules, et l'on peut la supposer assez poreuse pour qu'elle ne communique à ce fluide qu'une très-petite partie de son mouvement. » En acceptant cette hypothèse de Fresnel, le phénomène de l'aberration des étoiles est aussi facile à concevoir dans la théorie des ondulations que dans celle de l'émission. En effet, les

(1) Lettre adressée à F. Arago.

ondes lumineuses ne participent presque pas au mouvement de la lunette, que nous supposons dirigée sur le lieu vrai de l'astre, l'image de ce dernier se trouve en arrière de la croisée de fils d'une quantité égale à celle que la terre parcourt pendant que la lumière traverse le tube.

Pour expliquer l'aberration, il suffirait évidemment de supposer l'éther tout simplement immobile dans l'espace. Pourquoi cette restriction par laquelle Fresnel admet que les corps pondérables communiquent cependant à l'éther une faible partie de leur vitesse? Elle répond à une célèbre expérience d'Arago, d'où il résulte que la réfraction apparente de la lumière des étoiles ne varie pas avec la direction des rayons par rapport au mouvement de la terre, — expérience qui semblait inexplicable dans l'hypothèse d'un éther immobile.

L'expérience d'Arago (1) consiste à mesurer la réfraction des rayons lumineux qui arrivent de deux régions opposées du ciel. En observant d'abord une étoile vers laquelle la terre marche, et ensuite une étoile que la terre fuit, on opère, dit-il, sur des rayons dont les vitesses diffèrent entre elles d'un 5 millième, car, dans le premier cas, c'est comme si la vitesse du rayon se trouvait accrue de toute celle de notre globe, et dans le second, comme si elle était diminuée d'autant. Or de tels rayons doivent être inégalement réfractés, et l'inégalité à laquelle on peut s'attendre est fort supérieure aux petites erreurs des observations.

Eh bien! des mesures précises ont démenti le calcul fondé sur ce raisonnement : les rayons de toutes les étoiles, dans quelque région qu'elles soient situées, éprouvent précisément la même réfraction.

A la vérité, l'expérience d'Arago, ayant été faite avec un prisme *achromatisé*, n'était pas très-concluante; ainsi que l'on fait remarquer M. Fizeau et M. Mascart, cette expérience devait de toute façon donner un résultat négatif, car le déplacement relatif de la source lumineuse et de l'observateur altère la longueur d'onde ou la couleur de chacune des lumières élémentaires, et par suite de la substitution d'une couleur à une autre, la déviation de la lumière blanche ne doit pas être modifiée.

Quoi qu'il en soit, Fresnel accepta le résultat d'Arago, et, pour le concilier avec la théorie des ondulations, admit que le milieu réfringent entraîne dans son mouvement une petite partie de l'éther qu'il renferme : la partie qui constitue l'excès de la densité de l'éther intérieur. Il s'ensuit que la vitesse de propagation des ondes lumineuses est augmentée de la vitesse du centre de gravité du système, vitesse qui est une certaine fraction de la vitesse de translation u du milieu réfringent; elle s'exprime par $u\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$, en désignant par n l'indice de réfraction du milieu. Il en résulte une déviation réelle du rayon réfracté par le prisme; mais cette déviation est compensée par une aberration égale et contraire, que le rayon éprouve en sortant du prisme, parce qu'il n'est plus, comme le rayon incident, parallèle au mouvement de la terre. Grâce à cette compensation, la réfraction *apparente* est indépendante du mouvement de l'observateur, ainsi que l'avait affirmé Arago à la suite de ses expériences.

Fresnel ajoute qu'il en est de même de la réflexion; enfin, que la même théorie s'applique à l'expérience proposée par Boscovich, qui voulait observer l'aberration avec des lunettes remplies d'eau ou d'un autre liquide pour s'assurer si la direction dans laquelle on aperçoit une étoile peut varier en raison du changement que le liquide apporte dans la marche de la lumière. D'après Fresnel, il est inutile de compliquer de l'aberration le résultat qu'on cherche ici, et il suffit pour cela d'observer un objet terrestre. Le résultat sera toujours négatif, c'est-à-dire que l'intervention du liquide ne produira aucun changement dans la direction qu'il faudra donner à la lunette.

L'hypothèse de Fresnel sur l'entraînement partiel de l'éther a été soumise par M. Fizeau à une vérification expérimentale très-ingénieuse, grâce à laquelle on peut la considérer comme démontrée (2). Mais ses vues touchant l'influence que le mouvement de translation de la terre peut exercer, dans les divers cas, sur la direction des rayons lumineux ont été contestées dans

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 1853.

(2) M. Fizeau a mesuré le déplacement des franges de diffraction produit par une colonne d'eau en mouvement.

ces derniers temps par plusieurs savants. Parmi ceux qui se sont récemment occupés du sujet, il faut citer d'abord le regrettable M. Hœk, directeur de l'Observatoire d'Utrecht, que la mort vient d'enlever à la science, puis M. Klinkerfues, directeur de l'Observatoire de Gœttingue. M. Hœk a exposé ses vues et les expériences auxquelles il s'est livré, dans le premier volume des *Recherches astronomiques de l'Observatoire d'Utrecht* (1) et dans plusieurs lettres adressées à l'éditeur des *Nouvelles astronomiques* (2), comme réponse aux publications de M. Klinkerfues. Ce dernier avait commencé par adresser au même recueil une série de mémoires où il étudiait l'influence que le mouvement de l'observateur et celui de la source lumineuse peuvent exercer sur les phénomènes optiques (3); il avait ensuite développé les résultats de ses recherches dans un travail sur l'*Aberration des étoiles fixes*, publié à Leipzig au mois d'août 1867 (4). Contestant l'explication que Fresnel avait donnée de l'expérience d'Arago, M. Klinkerfues affirmait, entre autres propositions nouvelles, que la constante de l'aberration devait dépendre de l'objectif de la lunette employée, et que, contrairement aux prévisions de Fresnel, l'interposition d'une colonne liquide entre l'objectif et l'oculaire d'une lunette changerait la valeur de l'aberration. La différence des valeurs trouvées par Delambre et par Struve pour la constante de l'aberration devait donc, selon M. Klinkerfues, s'expliquer par la différence des lunettes employées par les astronomes du siècle dernier et par les astronomes modernes.

Pour trancher la question, M. Klinkerfues avait tenté de réaliser à l'observatoire de Gœttingue l'expérience de Boscovich, en introduisant un tube rempli d'essence de térébenthine dans la lunette d'un instrument des passages, et en observant avec cette lunette le soleil et deux étoiles, que son assistant, M. Bœrgen, observait simultanément au cercle méridien. D'après sa théorie, l'introduction du liquide devait augmenter la constante de l'aberration de 8″, et la différence entre les heures des passages du soleil et des étoiles β et δ d'Hercule, choisies pour cette expérience, devait s'accroître de 1 seconde pour l'instrument de M. Klinkerfues. Chose bizarre, les observations qui furent faites le 12 juin 1867 ont donné effectivement un écart de 1 seconde entre les corrections de la pendule fournies par les deux instruments. Cet accord des observations de M. Klinkerfues avec sa théorie est d'autant plus surprenant que les observations postérieures de M. Hœk, aussi bien que celles que M. Archer Hirst a instituées à Greenwich (5), ont donné des résultats absolument négatifs.

Les théories de M. Klinkerfues ont été combattues non seulement par M. Hœk, qui a tenté d'expliquer d'une autre manière la différence entre les constantes déterminées par Delambre et Struve, mais encore, d'un point de vue plus général, par M. Sohncke (6). M. Klinkerfues lui-même y est revenu à plusieurs reprises (7), puis M. Challis et M. Newcomb ont pris part au débat suscité par la nouvelle théorie (8). Enfin M. Veltmann a pris la défense de la théorie de Fresnel, mais en la présentant d'une manière plus rigoureuse et plus simple (9). Le résultat le plus clair de toutes ces recherches, c'est que la théorie de l'aberration est loin d'être définitivement constituée.

On sait que Delambre, par la discussion de plus de mille éclipses du premier satellite de Jupiter, a trouvé 493ˢ.2, pour le temps que la lumière met à parcourir le rayon de l'orbite terrestre, et qu'il en a déduit pour la constante de l'aberration une valeur égale à 20″.255. Struve a trouvé plus tard 20″.445 par la discussion d'un grand nombre de passages d'étoiles

---

(1) *De l'influence des mouvements de la terre sur les phénomènes fondamentaux de l'optique dont se sert l'astronomie.*

(2) *Astr. Nachr.* nᵒˢ 1669 et 1741 (novembre 1867 et février 1869) : *Sur la différence entre les valeurs de la constante de l'aberration, d'après Delambre et Struve.*

(3) *Astr. Nachr.* nᵒˢ 1538, 1582-1583 (*Untersuchungen aus der analyt. Optik*). Mai, 1866.

(4) Klinkerfues, *die Aberration der Fixsterne*. Leipzig, 1867.

(5) *Philosophical Magazine*, t. XLV, 1873.

(6) *Astr. Nachr.* nᵒˢ 1646 (juin 1867). Voir aussi Wagner, *Vierteljahrsschrift*, 1869, t. IV, 2.

(7) *Astr. Nachr.* nᵒˢ 1671 (décembre 1867); 1803 (mai 1870).

(8) *Astr. Nachr.* nᵒˢ 1760 (juin 1869); 1767 (août 1869).

(9) *Astr. Nachr.* nᵒˢ 1786 et 1809 (janvier et juillet 1870). *Annales de Poggendorff*, t. CL.

observées au premier vertical, et cette valeur donnerait $497^s.8$ pour le temps du parcours en question, $4^s.6$ de plus que la constante de Delambre. Les recherches de Lindenau, Peters, Lundahl, Richardson, ont confirmé le résultat de Struve, comme le montre le tableau suivant :

VALEURS DE LA CONSTANTE DE L'ABERRATION

Delambre (éclipses du satellite de Jupiter)	20".255
Busch (observations de Bradley)	20".212
Lindenau (observations de la Polaire)	20".449
Struve (observations dans le premier vertical)	20".445
Peters (ascensions droites de la Polaire, observées par Struve)	20".426
Lundahl (déclinaisons de la Polaire, observées par Struve)	20".551
Richardson	20".503
Peters (ses observations à Poulkova)	20".503

Pour expliquer l'écart de 0".2 entre la constante de Delambre et celle qui est aujourd'hui généralement employée, M. Hœk avait d'abord supposé que Delambre n'avait employé que les immersions du satellite, qui sont facilement notées trop tôt avec de faibles lunettes ; mais il dut convenir que cette hypothèse n'était pas justifiée, car Delambre n'aurait pas manqué de mentionner le choix exclusif des immersions. Il faudra donc chercher une autre explication de ce désaccord.

M. Yvon Villarceau croit pouvoir affirmer, de son côté, que le mouvement de translation du système solaire doit avoir une certaine influence sur l'aberration de la lumière des étoiles, et qu'en conséquence la constante de l'aberration n'est pas la même pour toutes les régions du ciel. Selon lui, la vitesse du système solaire s'ajoute à la vitesse de la lumière ou s'en retranche, suivant la direction où se trouve l'étoile, et l'on pourrait à la fois déterminer la *vraie* constante de l'aberration et la grandeur du mouvement de translation du soleil, par des observations combinées d'une certaine manière qu'il faudrait faire dans une série de stations choisies au nord et au sud de l'équateur, sous les parallèles de 35° 16'. M. Villarceau propose donc d'organiser une expédition pour vérifier sa théorie (1). Il nous semble qu'en choisissant parmi les nombreuses observations d'étoiles que l'on possède aujourd'hui, on arriverait sans peine à réunir des matériaux suffisants pour trancher la question.

L'aberration astronomique et la réfraction ne sont pas d'ailleurs les seuls phénomènes où pourrait se manifester l'influence du double mouvement de translation dont la terre est animée (son mouvement annuel et le mouvement d'ensemble du système solaire). M. Angstrœm en 1860, M. Babinet en 1862, ont proposé des méthodes d'observation propres, selon eux, à révéler l'influence de ces mouvements sur les spectres des réseaux. M. Angstrœm a même publié en 1863 et en 1864 quelques observations où cette influence lui semblait assez sensible (2). Mais il faut croire qu'il n'y a eu là que des erreurs de lecture, car les expériences qu'un habile physicien français, M. Mascart, a instituées d'après cette méthode n'ont donné qu'un résultat franchement négatif.

L'Académie des sciences en effet s'était décidée à proposer ce problème comme sujet de concours pour le grand prix des sciences mathématiques de 1870. Le Mémoire de M. Mascart a été distingué par un encouragement, bien que le prix n'ait pas été décerné ; on pourra le lire tout au long dans les *Annales de l'École normale supérieure* (3). M. Mascart y discute les diverses méthodes qui ont été proposées pour constater l'influence du mouvement de la source lumineuse et celle du mouvement de l'observateur, sans oublier la théorie de Doppler, sur le changement de couleur que la lumière doit éprouver par suite de ces mouvements, — théorie publiée d'abord en 1841 et confirmée depuis longtemps par certaines expériences d'acoustique.

En répétant l'expérience de Babinet, qui n'est réalisable qu'avec une source de lumière

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 14 octobre 1872, et 26 juillet 1875.

(2) *Annales de Poggendorff*, 1864, n° 11.

(3) *Annales de l'École normale*, 2e série, t. I et III.

terrestre ou bien avec la lumière solaire réfléchie par le miroir d'un héliostat, M. Mascart n'a jamais constaté la moindre déviation dans les franges des réseaux; puis, en y réfléchissant, il a compris qu'il devait en être ainsi, car la lumière solaire renvoyée par un miroir équivaut à une source terrestre qui partage le mouvement de l'observateur, et la déviation due au mouvement de l'observateur est dans ce cas compensée par la déviation due au mouvement de la source.

M. Mascart a repris aussi l'expérience d'Arago, avec des lumières terrestres à l'aide d'appareils munis de prismes de grandes dimensions. L'un de ces appareils était installé dans une cave, le collimateur dirigé vers l'ouest, de sorte qu'en observant à minuit et à midi, on faisait tour à tour arriver les rayons dans le sens même et en sens contraire du mouvement de la terre. L'autre était monté sur une plaque tournante qui permettait de lui donner alternativement des directions opposées. Le résultat fut toujours négatif : aucun changement appréciable ne put être constaté dans la déviation produite par le prisme. M. Mascart en conclut que la théorie de Fresnel a besoin d'être modifiée, le résultat négatif qu'il a obtenu avec les sources terrestres entraînant cette conséquence, que l'expérience d'Arago, convenablement répétée avec certaines étoiles, donnerait dans les mêmes conditions un changement de réfraction appréciable. Cette conclusion n'est peut être pas justifiée. Les considérations que M. Potier a récemment présentées sur les conséquences de la formule de Fresnel peuvent au contraire servir à concilier les résultats de M. Mascart avec cette théorie (1).

M. Mascart a d'ailleurs constaté la même invariabilité du résultat pour une foule d'autres phénomènes d'optique, observés dans les mêmes conditions, par exemple pour le phénomène des lames mixtes, pour la double réfraction du spath d'Islande, pour la double réfraction circulaire du quartz, etc. Mais sur ce terrain la théorie comme l'expérience sont loin d'avoir dit leur dernier mot.

Vitesses des étoiles.

On sait que Doppler, conseiller des mines, a signalé dès 1841 l'influence que le mouvement de translation d'une source sonore ou d'une source lumineuse doit exercer sur le nombre des vibrations perçues par un observateur immobile. Doppler voulait par là rendre compte de la couleur de certaines étoiles. MM. Buys-Ballot, Mach, Kœnig et d'autres physiciens ont démontré cette influence pour les vibrations sonores par des expériences irrécusables, par le changement de hauteur de la note d'un sifflet de locomotive au moment où le train vient à passer, par l'altération des battements de deux diapasons dont l'un est en mouvement, etc. Restait à prouver que le changement de couleur des rayons lumineux qui résulte du déplacement rapide d'une source lumineuse est également appréciable pour nos moyens d'observation.

M. Fizeau avait proposé, dès 1848, diverses expériences qui pouvaient conduire au but. En 1868, le P. Secchi remit la question sur le tapis; cependant le résultat de ses expériences fut en somme négatif : il ne put constater, à l'aide du spectroscope, aucun changement de réfrangibilité des raies qui caractérisent les spectres stellaires. Le célèbre astronome anglais Huggins a été plus heureux. Depuis 1868, il a constaté, pour un certain nombre d'étoiles, des écarts sensibles entre les raies de leurs spectres et les raies correspondantes du spectre solaire. Il a ainsi trouvé que Sirius s'éloigne de nous avec une vitesse de 52 kilomètres par seconde (qui se réduit à 34 kilomètres en défalquant la composante de la vitesse propre de la terre). Parmi les étoiles qui s'éloignent de la terre, nous citerons encore Rigel (24 kilomètres), Castor (40 kilomètres), Régulus (23 kilomètres), Bêta de la Grande-Ourse (30 kilomètres par seconde), Procyon, la Chèvre, etc. D'autres, au contraire, se rapprochent de nous : Arcturus avec une vitesse de 88 kilomètres par seconde, Véga et Pollux avec des vitesses de 80 kilomètres, Alpha du Cygne avec une vitesse de 68 kilomètres, et ainsi de suite.

(1) *Journal de physique*, juillet 1874. — M. Boussinesq s'est également occupé de ces questions dans un Mémoire qu'il a publié dans le *Journal de Liouville*.

Des résultats analogues ont été obtenus récemment par M. Vogel, astronome de M. de Bülow, à Bothkamp, près Kiel. Il a trouvé 75 kilomètres pour Sirius, 100 kilomètres pour Procyon, 84 kilomètres pour Véga, etc. En somme, ses résultats sont d'accord avec ceux de M. Huggins. Il y a donc là un nouveau champ de recherches qui promet une riche moisson.

Nébuleuses variables.

S'il est difficile d'assigner la vraie cause de la variabilité des étoiles, les variations d'éclat de certaines nébuleuses sont, à vrai dire, encore inexpliquées. On en connaît aujourd'hui plus d'un exemple. La nébuleuse que Sir John Herschel avait signalée dans la Chevelure de Bérénice comme ayant disparu n'est pas réellement variable : on n'a jamais cessé de la voir, seulement elle a toujours été à la limite de la visibilité. Mais, au mois d'octobre 1852, M. Hind avait découvert une petite nébuleuse dans la constellation du Taureau, à côté d'une étoile de 10e grandeur; elle avait été observée depuis à plusieurs reprises, et la dernière fois en 1858; on ne fut donc pas peu étonné d'apprendre trois ans plus tard, en 1861, qu'elle avait disparu, et que M. d'Arrest l'avait vainement cherchée à la place marquée sur ses cartes. On s'était habitué à penser que les nébuleuses, ces mondes en formation, étaient des amas de matière cosmique dans un état trop élémentaire pour offrir déjà les phénomènes compliqués de la variabilité. Le fait était pourtant incontestable, et M. Goldschmidt se souvint alors que déjà en 1859 il avait en vain cherché la nébuleuse en question. Elle était donc depuis deux ans invisible pour la plupart des grandes lunettes, — je dis la plupart, car l'admirable réfracteur de Poulkova permit de la retrouver, et M. Struve put l'observer à plusieurs reprises dans le cours de l'hiver suivant. Depuis cette époque, la nébuleuse de M. Hind paraît d'ailleurs regagner peu à peu son ancien éclat.

Ce premier exemple d'une nébuleuse variable bien constaté, on en découvrait de tous côtés, et, comme il arrive toujours en pareil cas, il y eut beaucoup de fausses découvertes qui ne tardèrent pas à s'expliquer par des erreurs de désignation, ou par les divergences inévitables dans l'appréciation de l'éclat de ces objets si faibles et si mal définis.

Ce qui a pu souvent être une cause d'erreur, c'est ce fait assez connu, que, dans certains cas, les objets grands, diffus et d'éclat très-faible, se distinguent plus facilement avec une petite lunette qu'avec un instrument très-puissant. Rien n'est trompeur comme les apparences de ces objets vagues, de ces formes à peine ébauchées, qu'on appelle nébuleuses; il faut beaucoup de circonspection si l'on veut discuter les descriptions données par deux observateurs différents, ou par le même à deux époques un peu éloignées. On doit donc accueillir avec beaucoup de réserve l'annonce d'un prétendu changement d'éclat.

En comparant directement la lumière des nébuleuses à celle d'une bougie placée derrière un écran de verre sur le toit d'une maison éloignée, M. Huggins a trouvé, par exemple, que l'éclat intrinsèque de la nébuleuse annulaire de la Lyre était à peine $\frac{1}{6,000}$, et celui de la nébuleuse Dumb-Bell (1) à peu près $\frac{1}{20,000}$ de l'éclat d'une bougie ordinaire. Des mesures photométriques de ce genre, souvent répétées, pourront nous apprendre si la lumière des nébuleuses connues subit des changements appréciables. M. Huggins et M. Dawes ont aussi mesuré les diamètres apparents de quelques nébuleuses qui offrent un disque bien défini, afin de voir si ce diamètre avait varié depuis les mesures prises par Herschel et d'autres astronomes, mais les divergences constatées pourraient très-bien n'être attribuées qu'à l'incertitude inséparable de ces observations toujours très-délicates.

(1) Dans les ouvrages français, on traduit généralement *Dumb-Bell* par *battant de cloche*; mais *Dumb-Bell* veut dire *haltère*; on appelle ainsi deux masses sphériques de fer ou de bois, réunies par un petit arbre de fer que la main embrasse facilement, et c'est en effet cet objet que rappelle la forme de la nébuleuse en question. Le mot *Dumb-Bell* fait allusion à l'habitude qu'ont les enfants de choquer deux haltères l'un contre l'autre derrière le dos.

On a souvent cité, comme un argument en faveur de la variabilité des nébuleuses, les différences que fait reconnaître la comparaison des dessins que M. W.-C. Bond et M. O. Struve ont faits de la grande nébuleuse d'Orion; mais cette conclusion n'est pas admise par tous les astronomes. On peut considérer comme mieux établie la diminution d'éclat que M. Wolf a constatée récemment dans la nébuleuse des Pléiades, qui fut découverte par M. Tempel, et celle de la nébulosité d'*Eta* du Navire, qui paraît résulter des observations faites avec le grand télescope de Melbourne.

Lunette à niveau.

On a fait beaucoup de tentatives pour trouver un procédé qui permît de prendre à la mer la hauteur des astres quand l'horizon est voilé par la brume. Il est impossible, à la vérité, d'augmenter la visibilité de l'horizon, et de rendre par là moins douteuse l'opération du contact, mais il faut compter avec les cas où l'horizon de la mer est complétement embrumé sans que le soleil, les étoiles même, cessent d'être observables, cas qui se présentent fréquemment dans les parages de Terre-Neuve par exemple.

La solution du problème consisterait donc à s'affranchir complétement de l'emploi de la ligne d'horizon, dont le sextant rapproche l'image de l'astre, en adaptant à l'usage des marins l'un des procédés usités à terre. A terre, on rapproche l'image directe du soleil de son image réfléchie par un bain de mercure ou par une glace horizontale, appelée *horizon artificiel*, lorsqu'on se sert du sextant, ou bien on détermine la hauteur de l'astre à l'aide d'un théodolite dont la base est maintenue horizontale par le moyen d'un niveau à bulle d'air. Pour les observations de mer, on a proposé une glace montée sur une toupie dont la rotation a pour effet de maintenir cette glace horizontale, — des niveaux montés sur le corps même du sextant, etc., mais tous ces moyens sont très-imparfaits. Enfin M. le capitaine de vaisseau Lejeune a réussi à combiner une lunette à niveau qui semble répondre à toutes les exigences, et qui a déjà été essayée avec succès.

Le niveau, qui se fixe sur le corps de la lunette, vers le milieu du tube, est un barillet vertical, formé par deux verres bombés et rempli d'alcool; une petite bulle d'air tend constamment à occuper le point le plus élevé de la surface convexe du liquide. Un miroir plan, incliné à 45°, est fixé dans le tube de la lunette, juste au-dessous du barillet, et renvoie l'image de la bulle vers l'oculaire. Ce miroir n'occupe que la moitié du champ; l'autre moitié est libre et laisse apercevoir l'astre qu'on veut observer.

Une croisée de fils placée près du verre bombé supérieur se réfléchit sur le miroir en même temps que la bulle, et la coïncidence du centre de la bulle avec le point d'intersection des fils indique que la lunette est exactement horizontale. La croisée se réfléchit d'ailleurs dans l'intérieur de la bulle, et la coïncidence des traits réfléchis et directs sert à constater d'une manière encore plus précise la bissection de la bulle. Avec un peu d'habitude, on arrive bientôt à tenir l'instrument assez immobile pour que la bulle ne quitte pas sa position, et soit toujours rigoureusement bissectée.

Un écran transparent, formé par une rondelle de papier placée entre deux lames de verre, recouvre le barillet et détruit les jeux de lumière qui pourraient altérer la netteté de l'image.

Comme le fil horizontal de la croisée, vu dans le miroir, s'arrête au milieu du champ, de sorte que l'image de l'astre, qui se forme à droite, ne peut être amenée que sur le prolongement du fil, M. Lejeune a eu l'idée ingénieuse de tendre au travers du tube un fil transversal, avec lequel coïncide l'image réfléchie du fil horizontal du niveau, et qui sert ainsi à prolonger cette image de façon à toucher le bord de l'astre. Un mouvement de rectification, adapté à la monture du miroir, permet d'ailleurs d'amener les deux lignes sur le prolongement l'une de l'autre. Peut-être serait-il avantageux de remplacer le miroir opaque par une glace sans tain.

Sur l'ordre du ministre de la marine, une lunette à niveau de ce système a été construite par MM. Brunner, et essayée à terre concurremment avec un horizon artificiel; on l'a également employée à déterminer la latitude, etc. Les erreurs des hauteurs mesurées avec le

sextant du commandant Lejeune n'ont guère dépassé 1′ d'arc. On peut donc espérer que le nouvel instrument rendra de sérieux services.

Longitudes en mer.

M. de Magnac a communiqué à l'Académie des sciences les résultats de six années d'observations faites à la mer pour mettre à l'épreuve une méthode rationnelle de calcul de la marche diurne des chronomètres. M. de Magnac a utilisé pour ce calcul la série de Taylor et la méthode d'interpolation de Cauchy, et les résultats obtenus par lui montrent que son procédé peut s'appliquer avec grand avantage non-seulement à la détermination des longitudes géographiques par interpolation, mais aussi à la conduite des navires par extrapolation. Le calcul des coefficients peut d'ailleurs être remplacé par une méthode graphique d'une exactitude très-suffisante pour les atterrissages.

La frégate-école la *Renommée*, à bord de laquelle les observations ont été faites en dernier lieu, avait six chronomètres; on s'est contenté de considérer les résultats fournis par ces instruments isolés ou combinés deux à deux, puis trois à trois. La frégate était partie de Toulon le 1er avril 1875, avait touché à Alger, Madère, Horta (Açores), Vigo, et avait mouillé à Brest le 5 août dernier. Les détails concernant la longitude de Vigo, où la frégate avait relâché après 107 jours d'absence de Toulon, prouvent l'excellence de la méthode de calcul de M. de Magnac, car avec trois chronomètres les erreurs de la longitude d'atterrissage varient entre 0 et 2 milles marins, tandis que par l'ancienne méthode on aurait eu des erreurs qui, pour certaines combinaisons, dépassent 16 milles. Avec la nouvelle méthode, les atterrissages obtenus par trois chronomètres seulement sont presque tous bons, les mauvais atterrissages sont très-rares. Cette méthode graphique permet donc de naviguer désormais avec une grande sécurité, et on peut la considérer comme un sérieux progrès.

La Connaissance des temps.

L'amiral Paris, l'illustre président du Bureau des longitudes, vient de présenter à l'Académie des sciences la *Connaissance des temps* pour l'an 1877. Depuis 1679, où Picard commença la publication de cette éphéméride à l'usage des astronomes et des navigateurs, elle n'a jamais souffert d'interruption, bien qu'elle ait subi, à diverses époques, de notables modifications. Le volume que nous avons sous les yeux est le 199e de la collection. C'est depuis 1795, — — date de sa création, — que le Bureau des longitudes est chargé de la rédaction de la *Connaissance des temps*.

Il y a une dizaine d'années, la *Connaissance des temps* était très-inférieure au *Nautical Almanac* anglais; mais depuis quelque temps on a fait les plus louables efforts pour y introduire tous les perfectionnements imaginables. Dès 1875, plusieurs chapitres ont reçu un développement considérable, et, grâce à la persévérance avec laquelle M. Lœwy s'est dévoué à la tâche qui lui a été confiée, les deux volumes suivants (1876 et 1877) ne laissent plus rien à désirer.

La *Connaissance des temps* est désormais plus complète et plus commode à consulter que les éphémérides étrangères, ses rivales. Pour donner ici une idée du développement qu'elle a reçu, il nous suffira de dire que le volume pour 1870 comprenait 536 pages (632 avec les *Additions*), tandis que le volume pour 1877 a 803 pages (939 avec les *Additions*). C'est surtout dans les tableaux consacrés à la Lune que l'on remarque un grand progrès. On y trouve maintenant, pour toutes les heures du temps moyen de Paris, non-seulement les ascensions droites et les déclinaisons de la lune, mais encore les longitudes des lieux où cet astre passe au méridien, le demi-diamètre et la durée de son passage, les variations des coordonnées pour 1 minute de temps, etc., de sorte que l'interpolation se fait avec la plus grande facilité. Mais des perfectionnements plus ou moins considérables peuvent être constatés dans toutes les autres parties du volume.

Les *Additions* de la *Connaissance des temps* pour 1877 se composent de deux Mémoires de M. Yvon Villarceau. Le premier renferme une *Méthode pour calculer les orbites des étoiles dou-*

bles, déduite de considérations géométriques, et il est dédié à la mémoire de Mme Yvon Villarceau, comme un « témoignage de la haute estime et des profonds regrets de celui dont elle fut pendant quarante années la digne compagne et le dévoué collaborateur. » Les formules sur lesquelles repose la méthode de M. Villarceau ont été en effet l'objet de plusieurs applications numériques qui ont été exécutées par Mme Villarceau après qu'elle en avait elle-même vérifié l'exactitude analytique.

La liste des femmes qui ont elles-mêmes, par une collaboration active, contribué au progrès des sciences mathématiques va donc s'augmenter d'un nom nouveau : on citera Mme Yvon Villarceau à côté de Mme Lepaute, de Caroline Herschel, de Miss Mitchel, de Sophie Germain.

Le second Mémoire de M. Villarceau concerne l'emploi des photographies recueillies par les astronomes qui ont observé le passage de Vénus. Le problème dont M. Villarceau donne ici la solution rigoureuse consiste à déduire de chaque image photographique la valeur la plus exacte de la distance des centres ou des contours des deux astres, et, si l'on veut encore, celle de l'angle de position de leur distance à l'instant où l'image photographique a été obtenue. De la comparaison des résultats fournis par un certain nombre d'images obtenues dans le voisinage des contacts, il est facile ensuite de déduire l'instant des contacts considérés.

NOUVELLE MÉTHODE DE DOSAGE DE LA VANILLINE DANS LA VANILLE

Par MM. Ferdinand Tiemann et Wilh. Haarmann.

L'un de nous ayant commencé à préparer la vanilline sur une grande échelle, pour les besoins de l'industrie, nous avons été amenés à rechercher un mode exact de dosage pour le nouveau produit.

La vanille naturelle est employée à cause des principes aromatiques qu'elle contient. Selon que cette teneur est plus ou moins considérable, les effets balsamiques sont plus ou moins sensibles.

Or, le goût et l'odeur de la vanille étant identiques à ceux de la vanilline, on était en droit de conclure que cette dernière substance était le seul principe aromatique de la vanille ou tout au moins le seul qui fût payé. Il suffisait donc, pour résoudre le problème, de doser la vanilline dans la vanille.

Mais les observations faites jusque dans ces derniers temps, relativement aux propriétés de la vanilline, n'avaient pas encore permis de la séparer rigoureusement, et sans pertes, des matières végétales extractives, des résines et des autres substances que l'on rencontre en pareil cas. Nous avons constaté notamment qu'il n'existait pas de moyen pratique de la séparer, même approximativement, des autres éléments de la vanille, solubles comme la vanilline dans l'éther, et en même temps un peu solubles dans l'eau et dans l'alcool. C'est la présence de ces derniers corps qui a empêché la chimie de préparer de grandes quantités de vanilline, tant que la vanille a été la seule source de cette combinaison.

Dans ces circonstances, nous avions renoncé provisoirement au dosage direct de la vanilline dans la vanille, et nous avions eu recours à des procédés empiriques : nous comparions, par exemple, les effets produits par des quantités déterminées de vanilline et de vanille naturelle, soit dans la parfumerie, soit dans les préparations culinaires.

Cependant les résultats obtenus, même par des praticiens expérimentés (fabricants de chocolats, confiseurs, parfumeurs), différaient notablement entre eux, même lorsque l'on s'était donné beaucoup de mal pour opérer, de part et d'autre, dans des conditions identiques. Tantôt 1 partie de vanilline remplaçait, au dire des expérimentateurs, 80,100 et même 500 parties de la meilleure vanille mexicaine pour les usages de la parfumerie ou de l'art culinaire, tantôt 1 partie de vanilline ne remplaçait que 20,10 et même 5 parties de la même vanille.

Nous n'avons pas obtenu de nombres plus constants lorsque nous avons remplacé la vanille mexicaine servant de terme de comparaison par de la vanille de Bourbon ou de Java.

Bref, nous avons acquis la conviction que la méthode empirique ne nous avancerait à rien, et que les nerfs de l'odorat et du goût sont trop peu ou trop inégalement sensibles pour servir, sans contrôle, à des appréciations quantitatives.

Mais plus la fabrication de la vanilline faisait de progrès, et plus il devenait impérieusement nécessaire de chercher une réponse à ces questions : « Quelle valeur a-t-on attribué jusqu'aujourd'hui à l'arome de la vanilline? Quel prix l'a-t-on payé? »

Des essais pratiques nous ont démontré d'une manière indubitable que les procédés scientifiques pouvaient seuls conduire à la solution du problème; il s'agissait de trouver nne méthode permettant d'isoler quantitativement la vanilline.

Nous avons soumis les réactions de cette substance à une vérification minutieuse. La nature de ce corps était évidemment celle d'un aldéhyde; les essais nouveaux que nous avons entrepris ont tous confirmé cette manière de voir, et ces résultats ont éveillé en nous l'espoir de trouver le réactif cherché parmi les hydrosulfites alcalins qui permettent de caractériser si nettement les aldéhydes simples. Cet espoir ne nous a pas trompés.

Quand on agite de la vanilline fondue, ou dissoute dans une quantité d'eau ou d'éther aussi petite que possible avec une solution concentrée de bisulfite de potassium ou de sodium, on n'observe pas qu'il se sépare de cristaux, même après un repos prolongé. Cependant la vanilline, dans ces circonstances, forme avec les hydrosulfites alcalins une combinaison bien caractérisée, relativement très-constante, et ne se distinguant des combinaisons analogues de la plupart des autres aldéhydes que par une plus grande solubilité dans l'eau. La preuve de ce fait, c'est que la vanilline est absorbée par une dissolution d'hydrosulfite alcalin beaucoup plus facilement et en plus grande quantité que par l'eau pure, et qu'on ne peut plus l'enlever à cette combinaison par agitation avec de l'éther. En réalité, quand on évapore avec précaution une solution contenant de la vanilline en présence d'hydrosulfite de sodium, on finit par obtenir des cristaux très-menus, dans lesquels on peut déceler facilement de la vanilline, du sodium et de l'acide sulfureux.

Non-seulement l'éther ne prend pas la vanilline à une solution aqueuse mélangée d'un excès d'hydrosulfite alcalin, mais une solution éthérée de vanilline, agitée avec une solution aqueuse des sels dont nous venons de parler, lui cède toute sa vanilline. Cependant la solution d'hydrosulfite alcalin ne retient pas une trace des autres substances qui peuvent être mélangées à la vanilline, sauf toutefois celles analogues aux aldéhydes, s'il y en a.

Il est facile de décomposer la combinaison de la vanilline avec les sulfites acides alcalins, en y ajoutant de l'acide sulfurique. On peut chasser complétement l'acide sulfureux mis en liberté; une chaleur modérée suffit pour produire cet effet, sans occasionner de perte de vanilline. Vient-on à agiter ensuite la solution avec de l'éther, toute la vanilline passe dans ce dissolvant. Il est alors facile de l'obtenir complétement pure par distillation ou par évaporation spontanée.

La vanilline est le seul aldéhyde que l'on rencontre dans la vanille naturelle.

Reconnaître ces faits, c'était indiquer la marche à suivre pour y doser la vanilline. Voici la manière de procéder à cette opération :

On arrose 30-50 grammes de vanille coupée en petits morceaux, et placée dans un flacon, avec 1-1 $^1/_2$ litre d'éther; on bouche alors ce flacon (à l'émeri) et on laisse reposer pendant six ou huit heures. Lorsque ce temps est écoulé, on verse le liquide clair sur un filtre à plis qui garnit un entonnoir reposant sur le col d'un grand matras; on ajoute dans le flacon 800-1000 centimètres cubes d'éther, on agite fréquemment, on filtre au bout d'une ou deux heures, et on renouvelle cette opération une troisième fois avec 500-600 centimètres cubes d'éther. Les fragments de vanille épuisés sont jetés sur le filtre avec les dernières parties d'éther et lavés encore quelquefois avec de petites quantités d'éther n'ayant pas encore servi à cet épuisement. Ces fragments sont complétement inodores et insipides; on peut donc être assuré que la vanilline est passée entièrement en solution. Les extraits éthérés, réunis dans le grand matras, sont distillés au bain-marie, jusqu'à ce qu'il n'en reste plus que 150-200 centimètres cubes.

On verse le résidu dans un flacon à l'émeri, haut et étroit, on ajoute 200 centimètres cubes d'un mélange de parties égales d'eau et d'une solution presque saturée d'hydrosulfite de so-

dium. On agite vigoureusement, pendant dix ou vingt minutes, le flacon muni de son bouchon. Il faut ouvrir ce flacon de temps en temps, surtout au commencement, et, pendant l'agitation, maintenir fermement le bouchon avec la main pour empêcher toute perte de liquide.

Lorsque la couche éthérée jaune s'est nettement séparée de la solution aqueuse, presque incolore, on les recueille l'une et l'autre au moyen de l'entonnoir destiné à ce genre d'opérations. On reverse l'éther dans le flacon et on l'agite vigoureusement, pendant cinq ou dix minutes, avec 50 centimètres cubes d'une solution concentrée d'hydrosulfite de sodium et 50 centimètres cubes d'eau. On sépare, par la méthode susdite, la solution aqueuse de la couche d'éther et on la réunit à celle obtenue lors de la première agitation, dans un flacon à l'émeri qui doit être parfaitement propre. On agite ensuite, pendant un court laps de temps, la solution saline contenant toute la vanilline de la vanille avec 180-200 centimètres cubes d'éther pur. On agit ainsi pour éloigner les petites impuretés qui peuvent s'être introduites dans cette solution pendant les précédentes agitations (ces impuretés peuvent provenir de l'extrait éthéré primitif de la vanille). Après avoir, encore une fois, séparé l'éther, on verse la solution saline dans un vaste matras à col allongé et pas trop large. On clot ce matras aves un bouchon percé de trois trous munis de tubes. Celui du milieu supporte un entonnoir et plonge dans le liquide. Un autre tube de même longueur établit la communication du matras avec l'appareil à vapeur ou avec une petite bouteille à faire chauffer de l'eau. Un troisième tube, se terminant au niveau inférieur du bouchon, conduit l'acide sufureux dans un vase où l'on a mis du carbonate de sodium cristallisé et un peu d'eau. On place à dessein un flacon vide entre ce vase et le matras à décomposition pour retenir les petites quantités de liquide qui pourraient être entraînées et les reverser dans le matras à décomposition.

En se servant de cet appareil, on peut exécuter la décomposition des hydrosulfites alcalins par l'acide sulfurique, sans être le moins du monde incommodé par l'acide sulfureux. A cet effet, on verse peu à peu dans le tube à entonnoir de l'acide sulfurique étendu (pour 100 centimètres cubes de la solution concentrée d'hydrosulfite de sodium, 150 centimètres cubes d'un liquide que l'on a obtenu en mélangeant 3 volumes d'acide sulfurique concentré et 5 volumes d'eau). Si le dégagement d'acide sulfureux se ralentit, on fait passer de la vapeur d'eau pour entraîner ce gaz. Lorsque le flacon vide interposé au milieu se recouvre abondamment de vapeurs, on interrompt l'opération et on laisse refroidir. On verse le contenu du matras à décomposition dans un flacon à l'émeri qui bouche bien, et on l'y agite trois ou quatre fois avec des quantités d'éther assez fortes (de 400 à 500 centimètres cubes). L'éther absorbe toute la vanilline en présence de laquelle il se trouve. Au moyen d'un entonnoir à robinet, on le sépare de la solution aqueuse, et l'on distille dans un grand matras les extraits éthérés réunis. On opère en dernier lieu avec beaucoup de précaution (en faisant passer peu de vapeur pour que la température du contenu du matras ne dépasse en aucun point 50-60° centigrades). On arrête l'opération lorsqu'il ne reste plus que 15-20° centimètres cubes. On verse dans un verre de montre la solution qui reste. Elle est faiblement colorée en jaune. On lave soigneusement le matras avec de l'éther pur et on laisse évaporer le contenu du verre de montre à la température ordinaire. De la vanilline pure, fondant à 81° centigrades, cristallise alors si l'on a exécuté convenablement les opérations précédentes, et surtout si l'on a évité de chauffer trop fort la solution concentrée de vanilline. On dessèche cette vanilline au-dessus de l'acide sulfurique jusqu'à ce que l'on ne constate plus aucune diminution de poids.

On voit que, dans la décomposition précédente, on peut toujours récupérer du sulfite acide de sodium.

Nous avons fait les essais qui suivent pour contrôler l'exactitude de notre méthode :

I. — 0gr.417 de vanilline pure ont été dissous dans environ 200 centimètres cubes d'éther. Nous avons traité la solution éthérée par le procédé ordinaire; nous avons obtenu 0gr.400 de vanilline, c'est-à-dire 95.92 centièmes de la quantité employée.

II. — Nous avons dissous 0gr.508 de vanilline pure dans un extrait éthéré concentré de

60 grammes de vanille naturelle, auquel on avait enlevé préalablement toute trace de vanilline par agitation répétée avec une solution d'hydrosulfite de sodium. Nous avons traité par le procédé que nous venons de décrire l'extrait de vanille ainsi préparé artificiellement et contenant une quantité connue de vanilline. On a obtenu ainsi 0gr.502 de vanilline, c'est-à-dire 98.81 centièmes de la quantité employée.

Si l'on considère combien la vanille contient peu de vanilline, on voit que la méthode ne laisse rien à désirer sous le rapport de l'exactitude et qu'elle donne tout ce qu'on est en droit d'exiger d'un bon procédé de dosage, puisqu'elle ne demande pas d'appareils compliqués ni de manipulations difficiles.

On peut opérer sans pertes les transvasements répétés de liquides, pourvu que l'on ait soin de laver les récipients avec de l'éther et de l'eau.

Voici les résultats que nous avons obtenus avec les espèces de vanille les plus appréciées du commerce. Nous devons les échantillons 1, 2 et 3, à l'obligeance de M. A. Max, de Paris. L'échantillon 4, dont l'aspect est d'une bonne vanille de Bourbon, nous a été procuré par MM. Rump et Lehners, de Hanovre.

N° 1. — *Vanille mexicaine.*

32gr.257 de vanille, traités comme il a été dit, ont donné 0gr548 de vanilline pure et sèche. Cette vanille contient donc 1.69 de vanilline pour 100.

N° 2. — *Vanille de Bourbon.*

29gr.969 de vanille, traités par le procédé ci-dessus décrit, ont donné 0gr.745 de vanilline pure et sèche. Cette vanille contient donc 2.48 de vanilline pour 100.

N° 3. — *Vanille de Java.*

32gr.739 de vanille, traités par notre procédé, ont donné 0gr.903 de vanilline pure et sèche. La vanille contient donc 2.75 de vanilline pour 100.

N° 4. — *Vanille de Bourbon.*

49gr.441 de vanille, traités comme il a été dit, ont donné 0gr.947 de vanilline pure et sèche. Cette vanille contient donc 1.91 de vanilline pour 100.

Nous avons soumis au même dosage des vanilles commerciales de toute provenance, de bonne et de mauvaise qualité, et des extraits de vanille naturelle que l'on trouve dans le commerce. Nous continuons encore cette expérimentation. Les résultats obtenus jusqu'à ce jour nous ont conduit à conclure que les vanilles de bonne qualité contiennent de 1.5 à 2.5 de vanilline pour 100, et que la vanille de Bourbon et de Java contient généralement un peu plus de vanilline que la vanille mexicaine.

Il y a un certain intérêt à se rendre compte, au moyen des données précédentes, des prix que l'on paie l'arome de la vanille dans le produit naturel.

I. — 1 kilogramme de vanille n° 1 a été payé, pendant le printemps de cette année, 208 Rm. sur le marché parisien. La vanille de l'échantillon analysé contenant 1.69 de vanilline pour 100, 1 gramme de vanilline a coûté 12 Rm. 30 Pf.

II. — 1 kilogramme de vanille de Bourbon n° 2 a été payé à Paris 192 Rm. La vanille de l'échantillon analysé contenant 2.48 de vanilline pour 100. Le gramme de vanilline a été payé 7 Rm. 74 Pf.

III. — 1 kilogramme de vanille de Java n° 3 a été payé, sur la même place, 168 Rm. La vanille de l'échantillon analysé contenant 2.75 de vanilline pour 100, le gramme de vanilline a coûté 6 Rm. 10 Pf.

IV. — 1 kilogramme de vanille n° 4 a coûté, dans le mois d'avril de cette année, 240 Rm. (prix de droguerie). La vanille de l'échantillon analysé contenant 1.91 de vanilline pour 100, on a payé le gramme de vanilline 12 Rm. 56 Pf.

Si l'on admet que les vanilles analysées contenaient en moyenne 2 de vanilline pour 100,

le prix du gramme de vanilline de la vanille n° 1 revient à 10 Rm. 40 Pf.; celui du gramme de vanilline de la vanille n° 2 à 9 Rm. 60 Pf.; le prix du gramme de vanilline de la vanille n° 3 à 8 Rm. 40 Pf. (prix parisiens), et le prix du gramme de la vanille n° 5 à 12 Rm. (prix de droguerie).

Il est surprenant que les vanilles de Bourbon et de Java se vendent un peu meilleur marché que la vanille mexicaine, bien que les premières contiennent un peu plus de vanilline que la seconde. On n'en pourrait trouver la raison que dans la présence des matières secondaires qui accompagnent la vanilline dans la vanille.

Les morceaux de vanille, complétement épuisés par l'éther, ne possédant, comme on l'a déjà fait observer, ni goût ni odeur, les substances capables de modifier l'arome devaient se trouver dans l'extrait de la vanille naturelle. Nous avons soumis cet essai à un examen approfondi dans ce sens.

Quand on chasse par distillation l'éther avec lequel on a épuisé de la vanille, après avoir extrait la vanilline de cette dissolution par de l'hyposulfite acide de sodium, il reste une huile jaune, d'une odeur repoussante, et d'une saveur fade et résineuse. Cette huile, après un repos prolongé, cristallise partiellement. Il y a, d'après nos observations, beaucoup moins de cette huile, modificatrice de l'arome, dans la vanille de Mexico que dans les vanilles de Bourbon et de Java. Il en résulte que l'on estime la vanille, non-seulement d'après la force, mais aussi d'après la pureté de son arome.

L'huile qui accompagne la vanilline étant peu soluble dans l'eau et ne possédant pas de saveur prononcée, elle ne sera nuisible que dans la parfumerie; elle le sera beaucoup moins dans les opérations culinaires. Par conséquent, les fabricants de chocolat, les confiseurs, etc., auront plus de profit à se servir des vanilles plus riches de Java et de Bourbon que des vanilles de Mexico, plus chères et d'un parfum plus pur.

Nous nous proposons de poursuivre l'étude chimique de l'huile en question.

Quant aux qualités inférieures des espèces de vanille susdites, originaires de divers pays, la quantité de vanille qu'elles contiennent est très-variable et souvent bien plus petite que celle des autres vanilles. Dans la plupart des cas, leur prix, bien qu'inférieur, n'est pas en rapport avec la faiblesse de leur teneur en vanilline. On paie donc en général l'arome de la vanille beaucoup plus cher dans les espèces à bon marché que dans les espèces les plus chères.

Il est à peine nécessaire de faire observer que l'on décèle facilement les falsifications en opérant par notre procédé. On obtient alors peu ou point de vanilline, et généralement il est facile de découvrir, dans l'extrait éthéré, exempt de vanilline, les substances dont on s'est servi pour parfumer la vanille.

La méthode précédente peut servir utilement à isoler d'autres aldéhydes. Elle permet surtout de séparer rigoureusement les aldéhydes et les acides qui se produisent si fréquemment, à côté les uns des autres, par l'oxydation des corps organiques, dans tous les cas où les deux combinaisons sont facilement solubles dans l'éther. Il n'y a qu'un cas où il ne se produise pas immédiatement d'aldéhydes pures : c'est en présence des kétones ou des substances analogues au phénol, substances dont la constitution est très-complexe, car ces combinaisons passent partiellement ou en partie dans la solution d'hydrosulfite de sodium.

SUR UNE MÉTHODE SYNTHÉTIQUE DE PRÉPARATION DE LA VANILLINE

Et quelques combinaisons que l'on peut préparer par réduction de cette dernière (hydrovanilline et alcool vanillylique).

Par Ferdinand Tiemann.

J'ai communiqué, il y a quelque temps (1), à la Société un Mémoire sur la préparation de

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 509, et *Moniteur scientifique*, 1874, p. 577.

l'acide vanillique avec la coniférine. Je n'étais pas parvenu alors à prouver que cet acide se forme directement dans l'oxydation de la vanilline. Lorsque plus tard la méthode décrite dans le Mémoire précédent permit de séparer même des traces d'acide de grandes quantités d'aldéhyde, il fut facile de constater que les agents d'oxydation transforment directement la vanilline en l'acide correspondant, mais que cette transformation s'opère avec lenteur et ne s'étend qu'à une partie de la vanilline ; que, du reste, le procédé qui l'effectue de la manière la plus rapide et la plus complète consiste à exposer longtemps à l'action de l'air de la vanilline humide, finement divisée. Quoi qu'il en soit, la quantité de vanilline obtenue d'une manière ou de l'autre est toujours si faible qu'il est impossible d'isoler ce produit en le faisant cristalliser. Aussi a-t-il été difficile d'en constater la présence dans les essais précédents.

La formation directe de l'acide vanillique au moyen de la vanilline est, du reste, intéressante à un autre point de vue, car elle lève les derniers doutes relatifs à la parenté de ces deux combinaisons.

En analysant l'acide vanillique et en observant qu'à la température de 140-154 degrés, sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré, il se décompose en chlorure de méthyle et en acide protocatéchique, on a reconnu que l'acide en question est de l'acide monométhylprotocatéchique.On le transforme en acide diméthylprotocatéchique, en le faisant digérer pendant plusieurs heures avec de l'iodure de méthyle et de l'hydrate de potassium (2 molécules d'iodure de méthyle et 2 molécules d'hydrate de potassium pour 1 molécule d'acide vanillique) et en saponifiant ensuite l'éther acide qui se forme tout d'abord. L'acide protocatéchique ainsi obtenu est pur et fond à 174 degrés (sans correction).

Soumis à la distillation sèche avec de l'hydrate de calcium, le sel du même métal de l'acide vanillique donne du guaiacol pur bouillant à 200 degrés et dont toutes les propriétés concordent avec celles du guaiacol préparé par synthèse au moyen de la pyrocatéchine et de celui que l'on isole du goudron de hêtre. On a pris, par surcroît de précaution, la densité de vapeur du guaiacol préparé avec l'acide vanillique et l'on a trouvé le nombre suivant :

DENSITÉ DE VAPEUR RAPPORTÉE A L'HYDROGÈNE	
Calculé	Trouvé
62.00	62.92

Ces expériences confirment l'opinion suivant laquelle l'acide vanillique est de l'acide monométhylprotocatéchique.

La première communication (1) a déjà appris que M. C. Reimer et moi nous avons trouvé de l'acide vanillique dans les produits de décomposition que fournit l'acide diméthylprotocatéchique traité par de l'acide chlorhydrique étendu, en tube fermé, à 130-140 degrés. Comme on peut construire l'acide diméthylprotocatéchique au moyen de l'acide protocatéchique, ce dernier, au moyen de l'acide paraoxybenzoïque et l'acide paraoxybenzoïque à l'aide du phénate de potassium et de l'acide carbonique, etc., il ne manquait pour la synthèse de la vanilline que la transformation rétrograde de l'acide vanillique en aldéhyde. Je me suis donc efforcé d'effectuer cette transformation.

A cet effet j'ai évaporé à siccité, au bain-marie, du vanillate et du formiate de potassium dissous ensemble à nombre égal de molécules, et j'ai mélangé intimement le résidu en le broyant dans un mortier. En soumettant à la distillation sèche de petites portions de 2 à 3 grammes de la masse pulvérisée, on obtient un liquide huileux, possédant l'odeur du guaiacol et ne se solidifiant pas. Ce liquide a été fortement étendu avec de l'éther et agité avec une solution aqueuse concentrée de sulfite acide de sodium. Cette dernière décomposée par de l'acide sulfurique, a abandonné à l'éther de la vanilline que j'ai fait cristalliser une fois dans l'eau chaude et obtenue ainsi à l'état de pureté parfaite. Cette vanilline a été reconnue à son odeur et à sa saveur caractéristiques, ainsi qu'à son point de fusion, situé à 81 degrés.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 514.

La solution, épuisée par l'agitation avec l'hydrosulfite de sodium, a abandonné du guaiacol, quand on a chassé l'éther par distillation.

On n'a toujours obtenu qu'une petite quantité de vanilline. On n'a transformé ainsi que 2 pour 100 environ de l'acide vanillique employé, le reste a donné de l'acide carbonique et du guaiacol. Cependant le mode susdit de formation de la vanilline n'en montre pas moins que cette substance doit être rangée parmi celles dont on sait opérer la synthèse.

ACTION DE L'HYDROGÈNE NAISSANT SUR LA VANILLINE

On a préparé jusqu'à présent les alcools correspondant aux aldéhydes aromatiques, par deux procédés différents, soit en faisant bouillir les aldéhydes avec une lessive alcoolique de potasse, ce qui avait généralement pour effet de les décomposer en acide et en alcool, soit en faisant réagir sur eux de l'hydrogène à l'état naissant.

La première méthode ne réussit pas plus avec la vanilline qu'avec l'aldéhyde salicylique semblablement composé. Ces deux combinaisons ne subissent pas d'altérations essentielles quand on les chauffe avec une lessive alcoolique de potasse, et ne donnent que de petites quantités de produits résineux non définissables.

L'hydrogène à l'état naissant transforme l'aldéhyde salicylique (je m'en suis convaincu par des essais répétés) en alcool salicylique (saligénine) que Reinecke et Beilstein ont déjà préparé de cette manière. La plupart des autres aldéhydes donnent, dans ce cas, à côté de l'alcool correspondant, des combinaisons isomères intermédiaires entre l'alcool et l'aldéhyde (hydrobenzoïne, isohydrobenzoïne, hydropiperoïne, isohydropiperoïne, etc.).

La saligénine, qui est dans la série aromatique le seul alcool bien caractérisé, hydroxylé dans le noyau du benzol, ou du moins le seul jusqu'à présent connu, la saligénine, dis-je, n'est stable qu'en solution alcaline ou neutre, et, dans une solution acide, elle se décompose immédiatement, en dégageant de l'eau, en une résine nommée salirétine. Il était très-possible que l'alcool issu de la vanilline possédât des propriétés analogues. Aussi employai-je un réducteur alcalin.

Arrosée avec de l'eau ou avec de l'alcool très-étendu, puis additionnée d'amalgame de sodium, la vanilline se dissout rapidement en un liquide qui est d'abord rouge et qui devient jaune clair au bout de quelques jours. On ajoute de temps en temps de petites quantités d'amalgame de sodium et on laisse reposer la solution pendant huit à dix jours en agitant fréquemment. Après ce laps de temps on acidule une partie pas trop petite du liquide, on agite avec de l'éther sans prendre garde au précipité et on traite la solution éthérée par de l'hydrosulfite de sodium. On ne passe à d'autres opérations qu'après avoir constaté l'absence de toute trace de vanilline dans l'hydrosulfite de sodium.

HYDROVANILLOÏNE

La solution jaune clair séparée du mercure par filtration est alors additionnée, avec précaution, d'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'elle soit complétement neutre. Avant que ce point ne soit tout à fait atteint, la couleur jaune clair du liquide se transforme en une couleur rouge faible et en même temps des cristaux prismatiques blancs commencent à se séparer en abondance. Au bout de six ou huit heures, dès que la cristallisation n'augmente plus, on sépare la combinaison par filtration et on la lave avec de l'eau, pour la débarrasser de la solution saline qui adhère encore après elle. Elle est insoluble dans l'éther, presque insoluble dans l'eau froide, très-peu soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool bouillant. Ce dernier la laisse déposer par le refroidissement en prismes épais, quoique très-petits. Elle se dissout, au contraire, facilement dans une lessive étendue de potasse ou de soude, plus difficilement dans l'ammoniaque. Ces solutions, acidulées avec précaution, l'abandonnent de nouveau sous forme de précipité.

La solution complétement pure fond à 222-225 degrés (sans correction) en brunissant et en se décomposant. La formule $C^{16}H^{18}O^6$ est, d'après les analyses élémentaires que j'ai faites, celle qui correspond le mieux à sa composition. Ce corps s'est donc formé par la réunion de 2 molécules de vanilline auxquelles sont venues se joindre 2 atomes d'hydrogène et doit

s'appeler hydrovanilloïne, car il présente la même relation avec la vanille que l'hydrobenzoïne avec la benzaldéhyde.

L'analyse a conduit aux nombres suivanis :

	Calculé			Trouvé		
C^{16}	192	62.74	pour 100.	62.51	62.76	pour 100.
H^{18}	18	5.88	—	6.01	6.07	—
O^{6}	96	31.38	—			
	306	100.00				

L'hydrovanilloïne prend, au contact de l'acide sulfurique concentré, une couleur verte éclatante, puis se dissout en un liquide d'un violet rouge.

ALCOOL VANILLYLIQUE

On agite à plusieurs reprises, avec de l'éther, le liquide complétement neutre séparé par filtration de l'hydrovanilloïne. On distille au bain-marie la plus grande partie de l'éther provenant des extraits éthérés réunis; on fait évaporer le reste à la température ordinaire. Il reste alors une huile jaune clair, facilement soluble dans l'éther, l'alcool et l'eau chaude. On peut la débarrasser des impuretés résineuses qu'elle renferme, en la dissolvant dans l'eau à plusieurs reprises et en l'agitant avec de l'éther. Abandonnée au repos au-dessus de l'acide sulfurique concentré, cette combinaison se prend en une masse cristalline, que je n'ai pu obtenir jusqu'à présent à l'état de siccité complète.

Quand on ajoute des acides minéraux étendus à la solution aqueuse de ce corps, il se précipite une résine blanche, presque insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'éther. La substance en question se comporte, sous ce rapport, presque exactement comme la saligénine; seulement elle se résinifie plus lentement que cette dernière.

L'acide sulfurique résinifie immédiatement la nouvelle combinaison et la dissout ensuite en la colorant en violet rouge.

Le mode de formation, la solubilité et les propriétés chimiques de ce corps ne permettent pas de douter que ce ne soit l'alcool correspondant à la vanilline.

Je n'ai pas dosé les éléments de l'alcool vanillylique, parce que, comme je l'ai déjà fait observer, je ne l'ai obtenu jusqu'à présent qu'à l'état de masse cristalline, et non sous forme de cristaux bien développés, faciles à dessécher. La composition de l'alcool vanillylique diffère trop peu de celle de la vanilline et des produits intermédiaires pour que l'analyse élémentaire puisse conduire à des nombres dignes de foi, tant qu'il restera des traces d'eau dans cet alcool.

L'alcool vanillylique n'est point distillable, mais il se décompose à une haute température. La résine qui se forme lorsqu'on fait réagir sur lui des acides étendus est probablement produite par une élimination d'eau, et sa composition doit être analogue à celle de la salirétine. Si cette supposition se vérifiait, il faudrait l'appeler vanillirétine.

D'après les observations faites jusqu'à ce jour, c'est à une basse température que l'alcool vanillylique cristallise le plus facilement. J'ai remis à l'hiver l'étude plus approfondie de cette combinaison.

Lorsqu'on évapore à siccité la solution primitive, débarrassée d'alcool vanillylique par agitation avec de l'éther, lorsqu'on fait bouillir avec de l'alcool la masse saline restante présentant une coloration brunâtre, et que l'on évapore l'alcool, on obtient un résidu cristallisé dans lequel se trouve de l'hydrovanilloïne, et en outre, paraît-il, une combinaison plus facilement soluble dans l'alcool, peut-être isomère avec l'hydrovanilloïne. L'étude n'en est pas encore terminée.

Les substances susdites, produites par la réduction de la vanilline, possèdent toutes une odeur caractéristique, différente, il est vrai, de celle de la vanilline, rappelant encore cette dernière. Les agents d'oxydation les ramènent facilement à l'état de vanilline.

DE L'ALCOOL CONIFÉRYLIQUE

Produit de dédoublement qui se forme, en même temps que le glucose, par la réaction de l'émulsine sur la coniférine et de la vanilline éthylée et méthylée.

Par Ferdinand Tiemann

La coniférine (1), dont la composition est représentée par la formule $C^{16}H^{22}O^8$, se décompose sous l'influence de l'émulsine et en absorbant de l'eau en glucose et en une combinaison cristallisée, dont la formule ne peut être que $C^{10}H^{12}O^3$, à en juger d'après le mode de formation susdit et d'après les nombres suivants, que l'on a obtenus en faisant l'analyse de ce produit :

	Calculé.		Trouvé.			
			I	II	III	IV
C^{10}	120	66.66	66.34	66.70	66.54	66.26
H^{12}	12	6.66	7.06	6.99	7.05	7.04
O^3	48	26.68	.....	.....	.....	.....
		100.00				

Ce qui prouve que la formule susdite est aussi la formule moléculaire de la substance en question, c'est son point de fusion indiquant une constitution simple (il est situé à 74-75 degrés), et c'est surtout ce fait que cette combinaison soumise à l'oxydation donne pour uniques produits de décomposition de la vanilline (aldéhyde méthylprotocatéchique), de l'acide protocatéchique et de l'acide acétique. La substance doit donc, pour ces motifs, être dérivée, elle aussi, d'un reste de vanilline.

$$C^6H^3\begin{cases} OCH^3 \\ O \\ C \end{cases}$$

dans lequel les points d'attache du noyau du benzol se trouvent, comme dans la vanilline elle-même, aux mêmes places que dans l'acide protocatéchique. S'il en est ainsi, le produit de dédoublement doit donner, par la réaction de l'acide iodhydrique fumant, de l'iodure de méthyle qui se produit par décomposition du groupe méthoxyle faisant partie du reste de la vanilline. Mais, dans ce dernier cas, on obtient, à côté de l'iodure de méthyle, de l'iodure d'éthyle, ainsi que je l'ai déjà prouvé avec M. Haarmann (2). Cet iodure d'éthyle, on le voit grâce à ce qui précède, ne peut s'être formé que par décomposition d'un reste d'éthoxyle. Si l'on admet qu'il y ait aussi de l'éthoxyle dans la combinaison précédente, dont la formule brute est $C^{10}H^{12}O^3$, la constitution de ce corps ne peut être traduite que par la formule :

$$C^6H^3\begin{cases} OCH^3 \\ OC^2H^5 \\ COH \end{cases}$$

on peut donc la considérer comme de la vanilline éthylée.

De même que j'avais vérifié par des expériences synthétiques et par l'étude des dérivés la constitution de la vanilline déduite des premiers résultats obtenus, de même je me suis efforcé de soumettre à un contrôle expérimental le résultat des conclusions précédentes relatives au produit de dédoublement, et j'ai essayé immédiatement de reconstituer à l'aide de la vanilline le produit dont il s'agit.

(1) Ferd. Tiemann et Wilh. Haarmann. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 608.

(2) Ferd. Tiemann et W.-Ch. Haarmann. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 608.

ÉTHYLVANILLINE (ALDÉHYDE ÉTHYLMÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE)

On a constaté récemment et à plusieurs reprises dans le laboratoire de l'Université de Berlin que l'hydrogène des groupes de phénolhydroxyle est en général beaucoup plus facile à remplacer qu'on ne l'avait admis jusqu'à présent, et même à basse température, par le méthyle, l'éthyle, etc. On a donc suivi le procédé suivant, pour la préparation de l'éthylvanilline.

On dissout même nombre de molécules de vanilline et d'hydrate de potassium dans un peu d'alcool, et l'on évapore la solution à siccité au bain-marie. Le sel de potassium de la vanilline reste alors à l'état de masse cristalline, jaune-clair quand elle est sèche. Elle se dissout dans l'eau et dans l'alcool en les colorant en rouge.

On place le sel de potassium dans un matras et on l'arrose avec de l'alcool absolu, puis on le fait bouillir avec un excès d'iodure d'éthyle, en se servant d'un condenseur à reflux.

On voit, au bout de peu de temps, cristalliser de l'iodure de potassium, et en trois ou quatre heures la transformation est complète. On distille ensuite au bain-marie l'iodure d'éthyle non attaqué et la plus grande partie de l'alcool, on étend le résidu avec de l'eau, pour dissoudre l'iodure de postassium, produit de la réaction, et on agite le tout avec de l'éther. Ce dissolvant absorbe rapidement une huile lourde qui s'est séparée lors de l'addition de l'eau. On décante l'éther et on le décolore autant que possible au moyen du charbon animal. Pendant l'évaporation spontanée de ce liquide, il se sépare de longs cristaux prismatiques, souvent aussi de grands cristaux tabulaires, dont la couleur est généralement d'un blanc pur. Il est facile de les séparer de petites quantités de vanilline restée inaltérée, en les agitant avec de l'eau chaude. Ils fondent alors en une huile qui est souvent d'un jaune clair. Lorsqu'elle est foncée, on la redissout dans une petite quantité d'éther et on agite la solution éthérée, concentrée, avec du sulfite acide de sodium. Ce dernier absorbe facilement la nouvelle combinaison. Après la décomposition de l'hydrosulfite de sodium, par l'acide sulfurique, elle cristallise de nouveau en prismes complétement incolores. Ces cristaux sont facilement solubles dans l'éther et dans l'alcool, presque insolubles dans l'eau froide et très-peu solubles dans l'eau chaude.

La combinaison, à l'état pur, fond à 64-65 degrés, elle se solidifie à 62-61 degrés, elle se sublime sans décomposition. C'est à n'en pas douter de l'éthylvanilline, témoin son mode de formation et les dosages de carbone et d'hydrogène rapportés ci-dessous. Sa composition est donc exprimée par la formule :

$$C^6H^3 \begin{cases} OCH^3 \\ OC^2H^5 \\ COH \end{cases}$$

Dans les analyses élémentaires, on a obtenu les nombres suivants :

	Calculé.		Trouvé. I	II	III
			—	—	—
C^{10}	120	66.66	66.74	66.39	66.48
H^{12}	12	66.6	7.11	6.91	6.75
O^3	48	26.68	.....	.....	.....
	108				

L'éthylvanilline n'est pas plus soluble dans une lessive de potasse ou de soude étendue que dans l'eau; ses solutions dans l'eau ou dans l'alcool étendu ne sont point affectées par les acides minéraux étendus. L'acide sulfurique concentré ne produit aucune réaction sur cette substance, mais il la dissout sans l'altérer, avec une faible coloration jaune. En faisant réagir de l'acide nitrique concentré, on obtient facilement des produits nitrés de substitution.

ACIDE ÉTHYLVANILLIQUE (ACIDE MÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE).

Les agents d'oxydation transforment la vanilline, par une réaction très-nette, en acide éthylvanillique pur, fondant déjà à 193-194 degrés (sans correction). Il a été facile, par des analyses élémentaires, de reconnaître que ce produit avait bien la composition correspon-

dant à ce nom. Græbe et Borgmann (1) ont déjà obtenu, il y a quelques années, un acide méthylprotocatéchique, en oxydant de l'éthyleugénol; Erlenmeyer et Wassermann ont repris récemment l'étude de l'acide ainsi formé. M. Matsmoto a eu la bonté de préparer cet acide pour moi; en le comparant avec l'acide éthylméthylprotocatéchique préparé avec l'éthylvanilline, on n'a pu trouver aucune différence. Les combinaisons produites de ces diverses manières sont donc identiques.

ALCOOL CONIFÉRYLIQUE

L'éthylvanilline, préparée par synthèse et précédemment décrite, diffère totalement par ses caractères extérieurs et par ses réactions chimiques, du produit de dédoublement de la coniférine. Ce dernier ne fond qu'à 74 et 75 degrés (par conséquent à 10 degrés plus haut que l'autre) et est bien plus difficile à obtenir cristallisé. Les acides minéraux étendus précipitent immédiatement de ses solutions dans l'eau et dans l'alcool étendu une combinaison blanche, amorphe, se ramollissant, comme les résines, entre 150-60 degrés. On peut aussi la retirer directement de la coniférine, en faisant bouillir une solution aqueuse de coniférine avec des acides étendus. On l'a prise pendant longtemps pour un produit de dédoublement polymérisé.

Le produit de dédoublement cristallisé est facilement soluble dans une lessive de potasse ou de soude étendue. Quand on évapore rapidement ces dissolutions, il se précipite à l'état d'huile jaune. Les acides étendus précipitent de la solution alcaline, même quand on la neutralise avec précaution, non pas la combinaison inaltérée, mais la combinaison amorphe, qu'un excès d'alcali absorbe facilement.

L'acide sulfurique concentré colore d'abord en rouge, puis dissout avec une couleur violet-rouge le produit cristallisé aussi bien que le produit amorphe de dédoublement. L'acide nitrique concentré détruit complétement ou transforme en acide picrique ces deux combinaisons, selon les conditions diverses dans lesquelles la réaction a lieu (concentration de l'acide employé, réaction à température plus haute ou plus basse). Ces deux combinaisons sont oxydées toutes deux, bien que lentement et incomplétement, et transformées en vanilline. Cette oxydation se produit aussi bien dans une solution acide que dans une solution alcaline. Jamais on n'a pu observer qu'il se formât de l'acide éthylvanillique.

Par cette réaction le produit de dédoublement diffère complétement de l'éthylvanilline et ne peut plus être considéré comme tel. Il est du reste isomère avec l'éthylvanilline, et il y a indubitablement dans sa molécule un reste de vanilline

$$C^6H^3\begin{cases} OCH \\ O\ldots \\ O\ldots \end{cases}$$

mais les éléments qui constituent cette molécule doivent être groupés autrement qu'on ne l'a admis jusqu'à présent.

Des observations faites de divers côtés dans ces derniers temps, il est permis de déduire les règles suivantes :

Dans les substances tout à fait analogues à l'anisol (telles que l'anéthol, le méthyleugénol, l'éthylvanilline, etc.), les chaînes latérales peuvent être modifiées aussi facilement et aussi complétement que dans les substances dans lesquelles les chaînes latérales sont réunies avec un reste de benzol non modifié (par exemple le toluol, le xylol, l'acide cinnamique, etc.), c'est-à-dire qu'elles peuvent être modifiées jusqu'aux groupes aldéhyde — COH ou carbonyle COOH directement attachés au noyau du benzol; par contre, il n'y a pas d'oxydation semblable dans les combinaisons qui contiennent un ou plusieurs groupes phénol-hydroxyle (par exemple le crésol, le créosol, l'orcine, l'eugénol, la vanilline, etc.); en outre, la première classe de combinaisons fournit facilement, sous l'influence de l'acide nitrique concentré, des produits nitrés de substitution de la combinaison inaltérée ou de la combinaison oxydée

(1) Græbe et Borgmann, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 282.

par l'acide précédent dans la chaîne latérale (par exemple les méthylcrésols, l'anéthol [acide nitroanisique], l'éthylvanilline, etc.). Par contre, les substances analogues au phénol ne donnent de dérivés nitrés simples (acide salicylique, acide paraoxybenzoïque) que si l'on emploie de l'acide nitrique très-étendu et si l'on observe rigoureusement certaines mesures de précaution; ou bien elles sont complétement détruites (comme l'eugénol, l'acide protocatéchique, etc.), ou transformées en acide picrique, quand on a fait réagir sur elles de l'acide nitrique étendu. A cette dernière catégorie appartiennent l'acide salicylique et l'acide méthylprotocatéchique, ainsi que la vanilline. Pour l'acide méthylprotocatéchique et la vanilline, cette réaction a été constatée au laboratoire de Berlin.

Les réactions du produit de dédoublement de la coniférine en présence de l'acide nitrique et des agents d'oxydation, considérées à ce point de vue, sont tout à fait celles d'une combinaison analogue au phénol. J'ai donc fait d'autres essais pour décider si la molécule de la coniférine contient ou non un groupe phénolhydroxyle libre.

Le produit de dédoublement devait, dans ce cas, être encore en état de former des sels. Or, on a déjà mentionné qu'il se dissout facilement dans une lessive de potasse ou de soude, mais qu'il se sépare à l'état d'huile par l'évaporation rapide de ces solutions. Nous avons cru, Haarman et moi, trouver dans cette réaction une preuve à l'appui de l'hypothèse selon laquelle la combinaison serait tout à fait analogue à l'anisol.

De nouvelles recherches ont prouvé cependant que le produit de dédoublement donne naissance à des sels bien caractérisés et cristallisés de potassium et de sodium, lorsqu'on fait évaporer lentement, à la température ordinaire, et sous une pression inférieure à la pression normale, ses disssolutions dans une lessive étendue de potasse ou de soude. On peut aussi obtenir un sel ammoniacal cristallisé.

Le produit de dédoublement, comme on l'a déjà dit (1), est obtenu à l'aide de la coniférine. Il présente alors l'aspect d'une huile jaune qui cristallise difficilement et au bout d'un long laps de temps. Lorsqu'on arrose cette huile avec une solution d'ammoniaque très-concentrée, l'huile se solidifie immédiatement, en dégageant de la chaleur, et forme une masse jaune clair, présentant une structure cristalline rayonnée. C'est le sel ammoniacal que nous venons de mentionner. Ce sel se dissout dans l'eau, en lui donnant une coloration vert-jaune. Quand on abandonne cette solution quelque temps au repos dans des vases ouverts, elle laisse échapper de l'ammoniaque et il se dépose de beaux cristaux de la combinaison primitive. Ces cristaux sont presque incolores et absolument exempts d'azote. C'est là la meilleure manière d'obtenir la combinaison primitive cristallisée et pure.

L'instabilité du sel ammoniacal n'est pas surprenante, car les combinaisons ammoniacales des autres phénols sont aussi très-éphémères.

L'acétate de plomb et l'ammoniaque précipitent sous forme de flocons blancs et amorphes le sel de plomb du produit de dédoublement, dissous dans l'alcool étendu.

Le résultat de ces essais ne permet plus de douter de l'existence d'un hydroxyle de phénol dans la molécule du produit de dédoublement. Le résidu de la vanilline

$$C^6H^3\begin{cases} OCH^3 \\ O\ \ldots \\ C\ \ldots \end{cases}$$

duquel dérive ce produit, ne contient plus qu'un atome d'oxygène disposant d'une seule affinité libre et attaché directement au noyau du benzol. Cet atome d'oxygène ne peut donc être réuni qu'avec l'hydrogène et non avec l'éthyle. Les autres éléments, dont l'ensemble constitue la molécule du produit de dédoublement $C^{10}H^{12}O^3$, doivent tous être contenus dans une chaîne latérale, et l'iodure d'éthyle formé par la réaction de l'acide iodhydrique fumant sur la combinaison, ne peut avoir pris naissance que par la rupture de cette chaîne. Des trois atomes de carbone qui se trouvent dans la chaîne latérale et qui sont réunis directement les uns avec les autres, ce n'est point celui du milieu, mais seulement un de ceux des extrémités qui peut établir la jonction de la chaîne latérale avec le résidu du benzol.

(1) Ferd. Tiemann et Wilh. Haarmann. Mémoire déjà cité.

Les trois formules suivantes sont donc les seules possibles pour le produit de dédoublement :

$$\text{I.}\quad C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\OH\\CO-\bullet-C^2H^5\end{cases}\qquad \text{II.}\quad C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\OH\\C^2H^5-\bullet-COH\end{cases}$$

$$\text{III.}\quad C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\OH\\C^3H^4-\bullet-OH\end{cases}$$

La première formule est celle d'une kétone. Si la molécule d'une combinaison ainsi constituée est rompue, par oxydation, au moyen du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, ou de la solution de permanganate, à la place où CO est réuni avec C^2H^5, il peut, d'après les analogies connues, se former de l'acide vanillique et de l'acide acétique, mais pas de vanilline, que l'on obtient toujours, dans des conditions semblables, au moyen du produit de dédoublement.

La seconde formule est celle d'un aldéhyde. Mais le produit de dédoublement ne se comporte, à aucun égard, comme un aldéhyde; ainsi, par exemple, le sulfite acide de sodium ne l'enlève point à une solution éthérée, lorsqu'on agite l'un et l'autre ensemble; bien loin de là, le sulfite acide de sodium le résinifie immédiatement, comme ferait un acide libre.

Les deux premières formules doivent donc être exclues, pour les motifs que nous venons d'exposer. Il ne reste donc plus que la troisième. Le produit de dédoublement, par conséquent, ne peut être qu'une combinaison analogue aux alcools. Je propose, pour caractériser son mode de formation et son origine, le nom d'alcool conifér ylique.

En effet, les réactions chimiques de l'alcool conifér ylique ressemblent absolument à celles d'un alcool aromatique phénolhydroxylé; lorsqu'on expérimente avec ce corps, on s'imaginerait avoir sous les yeux de la saliginine ou de l'alcool vanillylique.

Le résidu alcoolique, qui se trouve dans la chaîne latérale, doit, comme la formule permet de s'en rendre compte, dériver d'un reste d'hydrocarbure non saturé C^3H^5. Si, ce qui paraît vraisemblable, si l'alcool conifér ylique est un alcool primaire, il ne peut être composé que d'après la formule :

$$C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\OH\\CH=\,:=CH^2-\bullet-CH^2OH\end{cases}$$

et doit, dans ce cas, être considéré comme de l'alcool phénylallylique ou cinnamique méthoxylé, hydroxylé. Le mode de formation de la vanilline par l'oxydation du produit de dédoublement, l'apparition de l'acide acétique à côté de l'acide protocatéchique, lorsqu'on le fond avec de l'hydrate de potassium, sont d'accord avec cette hypothèse; car, dans les mêmes circonstances, l'alcool cinnamique fournit, à côté de l'acide acétique, la benzaldéhyde et l'acide benzoïque, combinaisons dont la constitution est tout à fait analogue et qui ne sont pas modifiées dans le noyau du benzol.

Les corps appartenant à la série styrylique, parmi lesquels il faut ranger l'alcool conifér ylique, en vertu de la conception précédente, se distinguent par la facilité avec laquelle ils se transforment en combinaisons isomères; la résine qui se forme, lorsqu'on fait réagir les acides étendus sur le produit cristallisé de dédoublement, n'est donc peut-être, comme on l'a admis jusqu'à présent, qu'un polymère de ce produit cristallisé; mais elle peut aussi être issue de l'alcool conifér ylique, par élimination d'eau, à la manière de la salirétine. Les dosages du carbone et de l'azote de la combinaison desséchée plaident, avec plus de vraisemblance, en faveur de la première opinion; cependant il ne faut pas oublier que les combinaisons résineuses de ce genre ne perdent complétement leur eau hygroscopique qu'avec difficulté, et par suite donner à l'analyse des proportions de carbone inférieures à la réalité. Je m'occupe d'expériences plus développées qui ont pour objet d'élucider ces difficultés (1).

(1) Voir aussi Erlenmeyer, Mémoire déjà cité, ainsi que Ferd. Tiemann et Carl Reimer, *Comptes-rendus des séances de la Société chimique de Berlin*, t. VIII, p. 511, 512.

La formule de l'alcool conifĕrylique permet de reconnaître les relations intimes de cette combinaison avec l'eugénol, autre dérivé de l'acide protocatéchique, composé indubitablement comme l'indique la formule :

$$C^6H^3\begin{cases}OCH\\OH\\C^3H^5\end{cases}$$

Ces relations sont évidentes, même lorsque l'on ne tient pas compte de la disposition des atomes de carbone et d'hydrogène constituant le groupe C^3H^4, ni de la place à laquelle est attaché l'hydroxyle dans la chaîne latérale.

Depuis que Fittig (1) est parvenu à préparer le phénylpropylène (phénylallyle) par réduction de l'alcool cinnamique, il a paru possible de remplacer aussi dans l'alcool conifĕrylique, par de l'hydrogène, l'hydroxyle réuni avec le groupe atomique C^3H^4.

L'alcool conifĕrylique, chauffé avec de l'eau et de l'amalgame de sodium, se dissout rapidement, et la solution prend au bout de quelque temps une odeur d'essence d'œillet qui devient encore plus sensible lorsqu'on mélange avec des acides le liquide alcalin et chaud. Haarmann (2) a déjà remarqué cette odeur, en mélangeant de la conifĕrine avec de l'hydrate de potasse mélangé avec une quantité d'eau suffisante et chauffée.

Si l'on dissout dans l'eau la masse fondue refroidie et qu'on mélange avec de l'acide sulfurique cette solution ou celle que l'on obtient en soumettant à une ébullition prolongée de l'alcool conifĕrylique avec de l'amalgame de sodium et de l'eau, il se sépare, à côté de certains produits résineux, de petites quantités d'une huile exhalant une odeur d'eugénol particulièrement caractéristique.

Bien que la petite quantité d'huile obtenue jusqu'à présent ne m'ait pas permis d'isoler de l'eugénol pur, les essais que je viens de rapporter prouvent évidemment l'analogie de l'eugénol et de l'alcool conifĕrylique, et j'espère être bientôt en mesure de décider cette question : L'alcool conifĕrylique est-il réellement un eugénol hydroxylé dans la chaîne latérale?

MÉTHYLVANILLINE. ALDÉHYDE DIMÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE

La méthylvanilline

$$C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\OCH^3\\COH\end{cases}$$

se produit de la même manière que l'éthylvanilline, lorsque l'on fait bouillir quelque temps le sel de potassium de la vanilline avec de l'iodure de méthyle et de l'alcool méthylique, en se servant d'un condenseur à reflux. On procède du reste exactement comme pour la préparation de l'éthylvanilline.

La combinaison absolument pure, d'après les analyses élémentaires que l'on en a faites, est, à la température ordinaire, une huile épaisse, d'un jaune clair, d'un poids spécifique considérable. Elle bout sans décomposition à 285 degrés (indication non corrigée); placée dans un mélange réfrigérant, elle se solidifie en formant de fines aiguilles. Ces cristaux fondent déjà entre 15 et 20 degrés centigrades.

La substance est presque insoluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau chaude, facilement soluble dans l'alcool et l'éther, et, comme la vanilline elle-même, elle est rapidement et complétement enlevée à une solution éthérée par agitation avec de l'hydrosulfite de sodium. L'acide nitrique concentré donne, avec ce corps, des produits nitrés de substitution. Les agents oxydants le transforment aisément en acide diméthylprotocatéchique (diméthyloxybenzoïque) fondant à 174 degrés (sans correction).

L'éthylvanilline et la méthylvanilline possèdent une odeur de vanilline très-caractérisée.

---

(1) R. Fittig, *Comptes-rendus des séances de la Société chimique de Berlin*, t. VI, p. 214.

(2) Wilh. Haarmann. *Dissertation inaugurale*. Gœttengen, 1872.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 15 novembre. — Observations méridiennes des petites planètes faites à l'Observatoire de Greenwich (transmises par l'astronome royal, M. G. B. Airy), et à l'Observatoire de Paris, pendant le troisième trimestre de 1875. Communication de M. Le Verrier. — Les observations ont été faites, à Paris, par MM. Perigaud, Tolain et Callandreau.

— De la densité du platine et de l'iridium purs, et de leurs alliages. Note de MM. H. Sainte-Claire Deville et H. Debray. — Après des recherches faites avec une persévérance peu commune, ces savants qui, depuis plus de quinze ans, poursuivent l'étude des métaux de la mine de platine, et qui sont arrivés à des résultats si remarquables et d'une si grande précision, ont encore trouvé moyen de perfectionner leurs méthodes. Ils insistent, avec raison, sur l'importance qui s'impose à la science d'avoir des déterminations précises sur la densité des corps, car, disent-ils, les divers états isométriques et allotropiques d'une même substance sont toujours manifestés par une valeur particulière de la densité. Et dans le cas particulier qui les occupe, cette détermination précise de la densité est d'un grand intérêt, à cause des propriétés diverses que possèdent les métaux de la mine de platine, suivant leur état physique et leur mode de préparation.

Un nouveau procédé des plus ingénieux, emprunté à la métallurgie, a été employé par eux pour la purification du platine et de l'iridium.

Il est très-difficile, par les procédés connus, d'enlever au platine impur l'iridium et le rhodium qu'il contient toujours.

Le plomb pur, obtenu par la calcination de l'acétate de plomb pur, est le dissolvant qu'ils ont employé pour opérer ces séparations.

Supposons que l'on fonde, avec 6 ou 10 fois de plomb, des lames minces de cet alliage complexe qu'on rencontre dans le commerce sous le nom de *platine*, et que MM. Deville et Debray ne regardent qu'avec un profond mépris tant il leur paraît indigne du beau nom de *platine pur*; le plomb dissoudra le cuivre, le palladium, une portion du fer et une petite quantité de platine. Ces matières seront dissoutes, en même temps que le plomb en excès, par de l'acide nitrique pur. Il restera un alliage de platine et de plomb que l'eau régale faible dissoudra en entraînant du rhodium. Enfin on trouvera, comme résidu, un alliage cristallisé contenant l'iridium, le ruthénium et le fer insoluble dans le plomb.

Nous n'irons pas plus loin dans la description du procédé de purification et de fusion, car ce sont des travaux de patience dignes des anciens alchimistes, d'autres diraient de Bénédictins, mais nous ne voulons plus des Bénédictins, depuis qu'on leur fait fabriquer la *Bénédictine*.

Voici les densités les plus fortes obtenues pour les deux métaux :

Platine	21,504
Iridium	22,421

Après tous ces efforts, les auteurs ont la conscience de nous dire que ces deux métaux analysés contenaient : le platine un peu de rhodium et l'iridium des traces de ruthénium, mais le calcul permettra de corriger ce *cheveu*, que nos chimistes ont trouvé dans leurs métaux. On remarquera que les densités trouvées ci-dessus sont plus grandes que toutes celles que l'on a reconnues jusqu'ici.

— Recherches sur la constitution des sels et des acides dissous; par M. Berthelot. — Nous n'analysons pas ces sortes de Mémoires et beaucoup d'autres, laissant ce soin à d'autres rédacteurs de notre journal, pour des revues spéciales de chimie, physique et astronomie.

— Mémoire sur la mesure des affinités entre les liquides des corps organisés, au moyen des forces électromotrices; par M. Becquerel.

— Exemples de formation contemporaine de la pyrite de fer, dans des sources thermales et dans de l'eau de mer; par M. Daubrée. — L'auteur, dans une notice intéressante, fait

l'histoire des formations contemporaines de la pyrite de fer dans la nature. Cette matière, sans former habituellement de grandes masses dans l'écorce terrestre, y est extrêmement répandue et se trouve disséminée dans des roches nombreuses et d'origines diverses, stratifiées, éruptives ou métamorphiques.

Cependant, ce n'est que bien rarement qu'on surprend aujourd'hui cette espèce minérale en voie de formation. M. Daubrée cite trois exemples très-curieux de cette formation, et rappelle celle qui a été signalée par Bunsen dans son travail important sur l'Islande et que les géologues ont toujours passée sous silence dans leurs ouvrages. Rien d'intéressant comme de surprendre ainsi les procédés suivis par la nature dans la formation des espèces minérales enfouies dans le sein de la terre.

— De la théorie carpellaire d'après des Amaryllidées (Première partie : *Alstrœmeria*); par M. A. Trecul.

— Quinzième Note sur la conductibilité électrique de corps médiocrement conducteurs; par M. Th. Du Moncel.

— M. I. Janssen annonce à l'Académie un important envoi d'histoire naturelle, fait par le gouvernement japonais. Voici l'historique de cet envoi : M. Janssen, en partant pour le Japon, avait demandé à M. Gervais : Que voulez-vous que je vous rapporte pour votre Muséum, de mon expédition à la recherche de Vénus? Des squelettes de baleines fréquentant les mers du Japon, ceux de la grande Salamandre, un crâne de l'ours de Yeso, avait répondu le collectionneur de squelettes. Or, à l'exception du crâne de l'ours de Yeso, les caisses annoncées contiennent les carcasses désirées par le Muséum. C'est le Japon qui a dû être content.

M. Janssen est persuadé que l'Académie et les professeurs du Muséum remercieront le gouvernement japonais de son empressement à satisfaire les vœux de nos savants.

— Rapport sur les Mémoires présentés par les délégués de l'Académie à la Commission du Phylloxera, au nom d'une Commission; par M. Dumas.

Apres bien des compliments, le rapporteur demande à l'Académie d'insérer tout le fatras de ses commissaires dans le *Recueil des savants étrangers*. — Ces propositions sont acceptées!! Achetez-donc des volumes 25 francs, pour y lire l'éloge des sulfocarbonates, et des procès-verbaux qui se contredisent à chaque station nouvelle. (Voir l'échec des sulfocarbonates dans les vignes de Mancey; échec constaté devant M. Rommier, délégué de l'Académie, Ladrey, A. Thénard, Vergnette-Lamotte, etc., etc. *Journal d'agriculture pratique*, 2 décembre 1875, p. 787.)

— Sur la représentation des figures de géométrie à n dimensions pour les figures corrélatives de géométrie ordinaire; par M. W. Spottiswoode.

— Sur le développement du fruit des Coprins, et la prétendue sexualité des Basidiomycètes. Note de M. Ph. Van Tieghem.

— Théorie de la grêle, par M. Cousté, présentée par M. Ch. Sainte-Claire-Deville.

— M. Émile Duchemin adresse une Note sur l'emploi du nickel, déposé par voie électrique, pour protéger contre l'oxydation les aimants servant à la construction des boussoles. Nous avons publié cette Note *in extenso*, dans notre numéro de décembre, p. 1146.

— Application du principe de correspondance analytique, à la démonstration du théorême de Bezout. Note de M. L. Saltel.

— Observations de la planète Jupiter; par M. Flammarion.

— Sur quelques combinaisons du titane. Note de MM. C. Friedel et J. Guérin; présentée par M. Wurtz. — Le titane présente, avec le silicium, dans un certain nombre de ses combinaisons, des analogies incontestables. Les belles recherches de M. Marignac, sur les fluosels du silicium, du titane, de l'étain, du zirconium, ont mis quelques-unes de ces analogies en évidence. D'autres résultent de la comparaison des chlorures, bromures et iodures de silicium et de titane, et de combinaisons éthérées du silicium avec la trichlohydrine-éthyle titanique, découverte par MM. Fiedel et Crafts, et avec l'éther titanique récemment obtenu par M. Demarçay. Néanmoins, en face de ces rapprochements, se placent aussi bien des divergences. On chercherait en vain des silicates ressemblant aux titanates connus. Des trois formes de l'acide titanique cristallisé, aucune n'est voisine de celle de la silice.

Il nous a semblé qu'il y aurait intérêt à soumettre à une étude nouvelle quelques composés du titane.

Le travail communiqué dans cette séance concerne les chlorures de titane.

— Dissolution du platine dans l'acide sulfurique, pendant l'opération industrielle de la concentration; par M. Scheurer-Kestner. — Voici les conclusions de l'auteur :

« 1° La perte de poids des vases distillatoires en platine n'est pas due à une simple action mécanique de l'acide en ébullition.

2° Lorsque l'acide employé est exempt de composés nitreux, il dissout environ 1 gramme de platine par 1,000 kilogrammes d'acide sulfurique concentré à $^{94}/_{100}$. Il dissout 6 à 7 grammes, lorsque la concentration a été amenée jusqu'à $^{98}/_{100}$; et 9 grammes, lorsqu'on prépare de l'acide à 99 $^{1}/_{2}$ pour 100.

3° Lorsque l'acide introduit dans l'appareil renferme des composés nitreux, le métal se dissout en quantités bien plus considérables.

Le platine iridié résiste à l'action de l'acide sulfurique bien mieux que le métal pur : deux capsules, dont l'une était composée de platine pur, et l'autre contenant 30 pour 100 d'iridium, ont été introduites dans un alambic où elles ont séjourné cinquante-sept jours. Cet essai a été fait à Thann, sur la demande de MM. Desmoutis et Quenessen, les habiles fabricants de platine de Paris, vers 1857. La capsule en platine pur a perdu 19.66 pour 100 de son poids, tandis que la capsule en platine iridié n'a perdu que 8.88 pour 100; mais le métal iridié est plus cassant que le métal pur, et c'est sans doute à ce défaut qu'il faut attribuer l'abandon qu'on a fait du métal iridié à haut titre, pour la construction des vases distillatoires. »

— Sur la présence d'un nouvel alcaloïde, l'ergotinine, dans le seigle ergoté; par M. Ch. Tanret. — Cette substance, qu'il ne faut pas confondre avec d'autres produits mal définis, l'ergotine, par exemple, n'existe qu'en très-petite proportion dans le seigle ergoté; de plus, elle est extrêmement altérable à l'air, ce qui en rend l'extraction difficile et délicate. Sa préparation est une suite de solutions dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, pour séparer ce corps des matières grasses dans lesquelles il est enveloppé. L'auteur ne nous paraît pas avoir vu son alcaloïde, car il ne nous dit pas s'il est liquide, solide ou gazeux. Sitôt qu'il croit le tenir, il le combine à l'acide sulfurique, le traite par un excès de potasse et l'emprisonne de nouveau dans du chloroforme. Ce n'est pas ainsi que Pelletier, Caventou, Robiquet, Couerbe, et, de nos jours, Nativelle, découvraient les alcaloïdes des principes immédiats.

— Sur le rôle de l'acide carbonique dans le phénomène de la coagulation spontanée du sang; par M. Fred. Glenard.

— Réponse à la dernière Note de MM. Mathieu et Urbain, relative au rôle que jouerait l'acide carbonique dans la coagulation du sang; par M. Arm. Gautier.

— Sur l'embryogénie de la puce; par M. Balbiani.

— Des formes larvaires des bryozoaires; par M. J. Barrois.

— Note sur les tempêtes du 6 au 11 novembre 1875; par M. Marié-Davy.

Séance du 22 novembre. — Recherches thermiques sur l'acide citrique; par MM. Berthelot et Longuinine. — Renvoyé à notre rédacteur *intransigeant*.

— Remarques sur l'interprétation de deux tableaux d'analyses chimiques; par M. Duchartre. — Attention, il s'agit de la question des betteraves et du travail de M. Viollette, battu en brèche par M. Claude Bernard. — Comme, dans la séance suivante, M. Viollette réclamera à son tour, et que M. Claude Bernard, en leur répondant à tous deux, résumera leurs objections, nous nous contenterons d'insérer cette dernière réponse. Car, sans cela, notre journal ressemblerait à un champ de betteraves.

— Sur la périodicité des grands mouvements de l'atmosphère; par M. Ch. Sainte-Claire-Deville.

— Suite des observations des éclipses des satellites de Jupiter, faites à l'Observatoire de Toulouse; par M. F. Tisserand.

— Nouvelles observations sur la loi de la détente pratique dans les machines à vapeur; par M. A. Ledieu.

— Remarques sur les balénides des mers du Japon, à propos du crâne d'un cétacé de ce groupe, envoyé au Muséum par le gouvernement Japonais, sur la demande de M. Janssen. Note de M. P. Gervais.

— M. Is. Pierre adresse à l'Académie un échantillon de fibres végétales, d'une longueur et d'une ténacité remarquables, obtenues par le rouissage d'une tige de *Lavatera*.

— Sur le mécanisme et les causes des changements de couleur chez le caméléon. Mémoire de M. P. Bert. — Il existe, dans la peau du caméléon, des corpuscules contractiles de différentes couleurs, qui tantôt sont cachés dans les profondeurs du derme, tantôt s'étalent à la surface, dans d'innombrables ramifications, s'entre-croisent d'un corpuscule à l'autre.

On y voit également un pigment superficiel jaune, et une *couche cœrulescente*, jaune par transparence, bleue sur un fond absorbant.

La section d'un nerf mixte a pour résultat de donner, à toute la région cutanée qu'il innerve, une teinte verte d'abord, puis jaune.

La section et l'excitation de la moelle épinière produisent les mêmes effets pour toute la région postérieure du corps.

La lumière donne une teinte foncée aux parties de la peau qu'elle frappe. Cette action, extrêmement nette pendant le sommeil, pendant l'anesthésie et après la mort, est très-manifeste même pendant l'état de veille. Elle a lieu à travers les verres bleu foncé, mais non à travers les verres rouges et jaunes.

De ces observations, dues à divers physiologistes, M. P. Bert croit pouvoir tirer les conclusions suivantes :

a. Les couleurs et les tons divers que prennent les caméléons sont dus au changement de lieu des corpuscules colorés, qui, suivant qu'ils s'enfoncent sous le derme, qu'ils forment un fond opaque sous la couche cœrulescente, ou qu'ils s'étalent en ramifications superficielles, laissent à la peau sa couleur jaune, ou lui donnent les couleurs verte et noire.

b. Les mouvements de ces corpuscules sont commandés par deux ordres de nerfs, dont les uns les font cheminer de la profondeur à la surface, les autres produisent l'effet inverse. Dans l'état d'excitation maximum, ces corpuscules se cachent sous le derme; il en est de même dans l'état de repos complet (sommeil, anesthésie, mort).

c. Les nerfs qui font refluer les corpuscules sous le derme ont les plus grandes analogies avec les nerfs vaso-constricteurs.

d. Les nerfs qui amènent les corpuscules vers la surface sont comparables aux nerfs vaso-dilatateurs; mais, si l'on est forcé d'admettre leur existence, il est difficile de dire quelque chose de bien net sur leur distribution anatomique et leurs rapports avec les centres nerveux; très-probablement ils traversent des cellules nerveuses avant de se rendre aux corps colorateurs.

e. Chaque hémisphère cérébral commande, par l'intermédiaire des centres réflexes, aux nerfs colorateurs des deux côtés du corps; mais il agit principalement sur les nerfs analogues aux vaso-constricteurs de son côté, et sur les nerfs analogues aux vaso-dilatateurs du côté opposé.

f. Les rayons lumineux appartenant à la région bleu-violet du spectre agissent directement sur la matière contractile des corpuscules, pour les faire mouvoir et s'approcher de la surface de la peau.

— Faits pour servir à l'étude du diluvium granitique des plateaux des environs de Paris. Lithologie des sables de Beynes et de Saint-Cloud. Note de M. Salvetat, présentée par M. Henri Sainte-Claire-Deville.

— Sur l'électrolyse des corps de la série aromatique; par M. Goppelsroeder. — « Je m'occupe, depuis la fin de l'année dernière, d'un travail sur l'électrolyse des corps aromatiques. La Note présentée à l'Académie par M. Coquillion, le 30 août dernier (1), concernant la forma-

(1) Voir *Moniteur scientifique*, octobre, p. 969.

tion directe d'un noir d'aniline par l'électrolyse de deux sels d'aniline, me détermine à signaler les résultats que j'avais obtenus moi-même. J'avais observé la formation d'un noir d'aniline, obtenu directement par l'oxydation de l'aniline, par l'oxygène électrolytique; il est doué d'un éclat métallique, comme les couleurs d'aniline en général, et donne, sur papier, une coloration noire complète. J'ai dirigé mon attention sur les corps des groupes les plus différents de la série aromatique; j'ai entretenu le Comité de la Société industrielle de Mulhouse des difficultés qui se présentent dans l'électrolyse des corps organiques et des précautions à prendre. J'ai signalé l'influence de la température, de la concentration du liquide, de la pression sous laquelle l'électrolyse a lieu; j'ai insisté sur l'importance de faire des essais approfondis, sur l'emploi simultané de l'électrolyse et de la dialyse, sur la décomposition galvanique à haute pression dans des appareils clos. J'ai montré que l'on n'arrive pas toujours, par l'électrolyse, aux mêmes résultats que par la décomposition au moyen d'agents chimiques; que, au lieu d'employer isolément les électrolytes, on peut aussi employer un mélange avec d'autres corps, de sorte que, par suite de la décomposition électrolytique, les radicaux de ces corps agissent les uns sur les autres. J'attribue une grande importance à de pareils essais, non-seulement pour la Chimie théorique, mais aussi pour l'analyse et l'industrie, pour la fabrication de produits chimiques, et principalement de matières colorantes; je suis convaincu qu'on réussira un jour à profiter de l'électrolyse pour la teinture et l'impression. »

Au sujet de cette Note très-importante de M. Goppelsrœder, nous croyons devoir donner l'extrait de la séance de la Société industrielle de Mulhouse, du 24 novembre 1875 :

« Sur la demande de M. Goppelsrœder, M. le Président ouvre le pli cacheté n° 215, déposé le 30 juin 1875, et en donne lecture.

M. Goppelsrœder annonce qu'il s'occupe depuis six mois de l'action du courant galvanique sur les corps organiques, et principalement sur ceux de la série aromatique, dans la pensée que le procédé électrolytique est un moyen d'obtenir des colorants.

M. Goppelsrœder prend place au bureau et lit une Note résumant l'historique de ses essais.

Notre collègue a soumis à l'électrolyse, dans différentes circonstances, tout d'abord l'alizarine, dans l'espérance de la transformer au pôle positif en purpurine, mais sans résultat jusqu'ici; il n'a pu, de même, encore transformer la purpurine en alizarine au pôle négatif.

Puis il a passé en revue les résultats obtenus par la décomposition galvanique des dérivés de différentes séries du benzol et de la naphtaline. Il a obtenu déjà toutes les couleurs du spectre, mais il appelle spécialement l'attention aujourd'hui sur un violet et sur un noir à reflet métallique, obtenus déjà dans la première partie de son travail au moyen de l'électrolyse des sels d'aniline.

M. Goppelsrœder continue le développement de ses recherches, et reproduit l'une de ses intéressantes expériences sous les yeux de l'assemblée; notre collègue se propose d'étendre ses études, qu'il n'aurait pas fait connaître encore, sans une communication faite à l'Académie des sciences, le 30 août dernier, par M. J.-J. Coquillon. Des applaudissements accueillent l'importante communication de M. Goppelsrœder. M. le président remercie notre savant collègue, et propose le renvoi de son travail au comité de chimie. »

— Sur la fixation de l'azote atmosphérique dans les sols; par M. P. Truchot. — L'auteur termine son Mémoire par cette proposition : « La proportion d'azote contenue dans les sols est *en rapport direct avec la quantité de carbone des composés ulmiques* de ces mêmes sols, et il y a lieu de penser, avec M. Deherain, que l'*azote atmosphérique se fixe sur ces composés carbonés* avant de concourir à la nutrition des plantes. »

— Eau de la Vanne et eaux distillées. Essai du sel de saumure. Note de M. E. Monier. — L'eau de la Vanne, qui est remarquable par sa pureté et sa limpidité, ne renferme qu'une très-faible proportion de matières organiques. Comme l'eau de la Dhuys, elle ne décompose à chaud que 0.5 à 0.6 de milligramme de permanganate par litre. A la température ordinaire, l'eau de la Vanne, très-faiblement colorée par un demi-millionième du réactif précédent, conserve sa couleur rosée pendant quelques mois. Certaines eaux distillées du commerce

réduisent beaucoup plus facilement le permanganate ; si un appareil distillatoire en métal ne sert que rarement, il peut s'introduire dans le serpentin des poussières organiques, qui seront ensuite entraînées par la vapeur. J'ai essayé de ces eaux, qui décomposaient huit à dix fois plus de permanganate que l'eau de la Vanne; elles produisaient, lorsqu'on les conservait pendant quelque temps, des moisissures ou flocons blancs.

En distillant l'eau de la Vanne ou de la Dhuys, à l'aide d'appareils de verre, on obtiendra un liquide ne réduisant pas la moindre trace de ce réactif. En général, lorsqu'on voudra avoir une eau très-pure, il faudra faire usage de la cornue de verre, et, si l'eau renferme quelques traces d'hydrogène sulfuré, il faudra y ajouter 5 à 6 milligrammes de permanganate par litre, puis opérer la distillation (1).

Pour constater la sensibilité du réactif précédent, il suffira de dissoudre 1 milligramme de tannin dans 1 litre d'eau de la Vanne, soit un millionième ; de chauffer cette eau à 90 degrés environ, et d'y verser quelques goutte de permanganate titré. Cette liqueur sera aussi facilement réduite que par un sel de fer au minimum.

Matières organiques du sel marin. — On reconnaîtra facilement la pureté du chlorure de sodium, sous le rapport des matières organiques, par le permanganate; il sera surtout précieux pour la recherche du sel de saumure, renfermant beaucoup de substances putrides. Pour faire cet essai, on prend 10 grammes de sel, qu'on dissout dans 200 centimètres cubes d'eau ; on acidule avec 2 ou 3 gouttes d'acide sulfurique, on porte la solution à 90 degrés environ, et l'on y verse la liqueur titrée (2). Si le poids réduit de permanganate ne dépasse pas 1 milligramme, on en conclura que le sel est pur; dans le cas contraire, le produit renfermerait des matières organiques ou des traces d'iodure (3).

— Sur la construction des paratonnerres. Note de M. E. Saint-Edme, présentée par le général Morin. — Dans le principe, Franklin voulait que les tiges fussent d'un seul métal; c'est par suite de la rapide oxydation du fer que les Commissions successives ont dû penser à modifier la nature de l'extrémité de la tige.

M. Saint-Edme pense qu'il est possible de revenir sur l'idée première, maintenant que l'on sait recouvrir le fer d'un métal, le nickel, qui formera à sa surface un véritable vernis, protecteur contre l'oxydation et possédant la conductibilité nécessaire.

L'expérience ayant été faite, la tige de fer nickélisée s'est montrée un peu plus conductrice que la masse de fer; elle résiste mieux aux étincelles électriques fournies par une forte batterie. La même tige, abandonnée dans l'eau pendant dix jours, n'a pas donné trace d'altération; la conductibilité électrique est restée la même.

Il y aurait donc lieu à renoncer, pour la construction des paratonnerres, aux pièces rapportées, cuivre ou platine. La tige, faite d'une seule pièce, serait en fer nickélisé, ainsi que le conducteur.

— Sur la formation, la structure et la décomposition des renflements déterminés sur la vigne par le Phylloxera; par M. Max. Cornu.

— Suite des observations de la planète de Jupiter; par M. Flammarion. — L'auteur a fini ses études, et c'est chez Jupiter qu'il se réserve d'aller après sa mort, avec les autres esprits.

— Suite du Mémoire de M. W. Spottiswoode.

— Sur l'emploi des chronomètres à la mer dans la marine allemande. Extrait d'une lettre de M. Peters à M. Yvon Villarceau.

— Un Mémoire d'analyse; par l'abbé Aoust.

---

(1) L'eau de la Seine, recueillie à Bercy, décompose $4^{mg}.5$ par litre.

L'eau du canal Saint-Martin, 8 à 9 milligrammes.

Le puits artésien de Passy, $1^{mg}.2$.

L'eau du collecteur d'Asnières, 90 milligrammes environ.

(2) Cette liqueur titrée, qui pourra servir également pour l'essai des eaux, se prépare en dissolvant 1 gramme de permanganate cristallisé bien pur dans 1 litre d'eau.

(3) Dans les essais de sels, il ne sera pas nécessaire de filtrer la solution ; le réactif agira ainsi sur les matières organiques solubles ou insolubles.

— Sur une réaction des homologues de l'éthylène, qui peut expliquer leur absence dans les pétroles naturels. Note de M. J.-A. Le Bel, présentée par M. Wurtz.

— Remarques à propos de la découverte du gallium; par M. D. Mendeleeff. — Voici l'analyse, aussi succincte et claire que possible, que M. Stanislas Meunier donne de la Note de ce savant :

« Un chimiste russe, M. Mendeleeff, a fait connaître une classification des corps simples où se trouve exprimé, par des chiffres simples et par la situation qu'on leur donne sur un tableau, l'ensemble des propriétés de chacun d'eux. Il en résulte des séries analogues à celles qu'exprime la soi-disant loi de Bode pour les corps célestes du système solaire. On a rendu compte de ce que peuvent être ces séries quand on pensera que, à l'époque où l'iode et le chlore étaient seuls connus, on aurait pu déduire de leur existence celle du brome, dont il aurait été possible d'indiquer à l'avance la densité, l'équivalent, l'état physique et les principales propriétés chimiques.

M. Mendeleeff, en construisant ses tableaux, signale un certain nombre de lacunes qui s'y montrent, et il n'hésite pas à penser que ces lacunes trahissent l'existence de corps non encore découverts et dont on peut dès à présent décrire les caractères. C'est ainsi que, sous le nom d'*hexaluminium*, il avait prévu l'existence du *gallium*, si récemment signalé par M. Lecoq de Boisbaudrant, et, dans la note que présente aujourd'hui M. Dumas, l'auteur donne avec détails l'indication des propriétés non encore constatées du nouveau corps. »

— De la saccharification des matières amylacées; par M. L. Bondonneau.

— Sur l'effeuillaison de la betterave. Réponse à une Note de M. Claude Bernard; par M. Ch. Viollette.

— Troïlite; sa vraie place minéralogique et chimique. Note de M. J. Lawrence Smith.

— Sur certaines altérations des agates et des silex. Note de M. C. Friedel, présentée par M. Daubrée.

— Sur les composés explosifs; influence de l'amorce sur le coton-poudre comprimé. Note de MM. Champion et H. Pellet; présentée par M. Tresca. Nous publierons cette Note *in extenso*, l'ayant reçue des auteurs.

— Recherches sur les fonctions de la rate; par MM. Malassez et Picard, présentées par M. Cl. Bernard.

— Sur la faune ichthyologique de l'île Saint-Paul. Note de M. H.-E. Sauvage, présentée par M. E. Blanchard.

— Examen des eaux pluviales relevées aux udomètres de l'Observatoire de Paris, du 14 octobre au 15 novembre 1875. Note de M. A. Gérardin, présentée par M. Le Verrier.

— De l'action qu'exercent les acides phosphoriques monohydraté et trihydraté sur la coagulation du sang. Note de M. Oré, présentée par M. Bouillaud. — *Conclusions :*

1° L'acide phosphorique monohydraté, mis en contact avec le sang dans un vase ouvert, le coagule; il se forme une bouillie caillebotée rougeâtre. L'acide phosphorique trihydraté est, au contraire, sans influence sur la coagulation.

2° Si ces phénomènes se produisent à l'air libre, il n'en est plus de même dans es vaisseaux, où ni l'un ni l'autre de ces acides ne détermine la moindre coagulation.

3° L'injection directe de l'acide phosphorique dans le sang est sans influence sur le nombre, la couleur, la forme des globules. Quelques-uns de ces organites sont cependant plus allongés et même un peu crénelés. »

Séance du 29 novembre. — Théorèmes dans lesquels se trouve une condition d'égalité de deux segments pris sur des normales et des tangentes des courbes d'ordre et de classe quelconques; par M. Chasles.

— Mémoire sur les éléments organiques considérés comme des électromoteurs; par M. Becquerel.

— Minéralisation subie par des débris organiques, végétaux et animaux, dans l'eau thermale de Bourbonne-les-Bains; par M. Daubrée.

— Recherches thermiques sur l'acide phosphorique; par MM. Berthelot et Longuinine.

— Réponse aux Notes de M. Duchartre et de M. Violette, présentées dans la séance du 22 novembre, à propos de l'effeuillement des betteraves; par M. Cl. Bernard.

J'ai lu avec la plus grande attention, dans les *Comptes-rendus*, la communication de notre confrère M. Duchartre, et celle de M. Violette, que je n'avais pu entendre complétement lundi dernier, ayant été obligé de quitter la séance. Je n'aurai que quelques mots à répondre pour remettre la question sur son terrain primitif, dont elle me semble s'être complétement écartée.

Voici la question physiologique qui a été le point de départ du débat : « J'ai dit, dans mon cours de physiologie générale au Muséum, que la production de la matière sucrée est un phénomène vital commun aux animaux et aux végétaux. J'ai fait voir, en outre, que le mécanisme de cette formation sucrée, qu'on aurait pu croire très-différent, est identique dans les deux règnes ; car j'ai prouvé expérimentalement qu'il se forme chez les animaux un véritable amidon, le *glycogène*, qui, sous l'influence d'un ferment diastatique, se transforme en glycose, absolument comme l'amidon végétal. Poursuivant le problème plus avant, j'ai encore voulu rechercher comment se formait primitivement, dans l'organisme vivant, cet amidon animal ou végétal. C'est alors que je me suis trouvé en face d'une théorie déjà très-ancienne, qui admet que dans les végétaux l'amidon et les matières saccharoïdes se forment dans la feuille pour aller ensuite se localiser dans diverses parties de la plante, soit directement, soit après avoir subi des modifications spéciales. Il est clair que, dans les animaux, il ne saurait en être ainsi, puisqu'ils n'ont ni feuilles ni chlorophylle, et cependant ils forment du sucre et de l'amidon. Toutefois, avant de conclure qu'il fallait sous ce rapport établir une distinction entre les animaux et les végétaux, je me suis demandé si la théorie proposée pour expliquer la production sucrée chez les plantes était bien réellement démontrée. J'ai exprimé des doutes à cet égard, mais d'une manière générale, sans citer aucun nom en particulier, voulant seulement appeler l'attention des botanistes et des chimistes sur un point de la science qui me paraissait mériter encore de nouvelles études. C'est à ce sujet que M. Violette a pris la parole pour relever les doutes que j'avais émis sur la valeur de la théorie en question, et, dans sa communication du 4 octobre dernier, il s'était proposé de prouver, par des expériences sur l'effeuillage des betteraves, que la saccharose se forme bien réellement dans la feuille. Dans ma Note du 26 octobre, j'ai donné les raisons pour lesquelles les expériences de M. Violette ne m'avaient pas convaincu, et je me suis appliqué à montrer que la méthode des moyennes qu'il avait suivie ne pouvait pas le conduire à la solution du problème.

Dans sa Note de lundi dernier, l'habile professeur de chimie de la Faculté des sciences de Lille n'apporte aucun fait nouveau pour prouver que le sucre se produit dans les feuilles; il veut seulement rectifier les interprétations que j'ai données de ses expériences. J'avais dit que, parmi les betteraves effeuillées, il y en avait qui étaient plus grosses ou plus riches en sucre que d'autres betteraves non effeuillées, et contrairement que, parmi celles-ci, on en trouvait qui étaient plus petites et plus pauvres que des betteraves effeuillées. Ce sont là des faits incontestables, il suffit de regarder les chiffres; mais M. Violette me fait remarquer que je n'ai pas comparé des betteraves de même poids entre elles. Notre savant confrère M. Duchartre m'adresse le même reproche, et il a également disposé, de son côté, les chiffres pour prouver qu'il faut comparer ensemble les betteraves de même poids. Je ne méconnais pas la justesse des remarques de mes honorables contradicteurs au point de vue des règles à suivre dans la méthode statistique des moyennes; mais ils ne sauraient m'appliquer cette critique, puisque je cherche précisément à prouver que l'emploi de la méthode des moyennes est impropre à juger la question scientifique en litige. Or, la comparaison des betteraves de même poids qu'ils proposent n'en dispense pas davantage. Il n'y a pas, en réalité, deux betteraves du même poids et exactement comparables, de sorte qu'il faut finalement toujours recourir à des moyennes tirées de la comparaison d'un certain nombre de résultats plus ou moins différents les uns des autres. Tout cela ne veut pas dire, ainsi que je l'ai déjà répété, que je nie la valeur empirique des conclusions tirées de la méthode statistique des moyennes, et je reconnaîtrai avec notre confrère, s'il le veut, qu'ici cette méthode peut être utile, ainsi qu'il le dit, pour savoir « si l'effeuillaison exerce, comme le pensent les cultivateurs, une influence défavo-
« rable sur le développement des betteraves et sur la proportion de sucre qu'elles renfer-

« ment; » mais ce que je conteste, c'est qu'on puisse jamais en tirer la démonstration expérimentale que le sucre se forme plutôt dans la feuille que dans la racine. J'ai soutenu qu'il y a incompatibilité entre l'emploi des moyennes et la méthode expérimentale; je le maintiens encore, et je n'ai rien à changer à ce que j'en ai dit dans ma Note du 26 octobre. »

Je ferai remarquer que M. Duchartre et M. Viollette me donnent eux-mêmes, sans le vouloir, complétement raison sur ce point. En effet, dans leurs communications, ils se livrent, à propos de l'effeuillage, à des considérations agronomiques dont je suis le premier à reconnaître tout l'intérêt et toute l'importance. Ils supputent le rendement des betteraves à l'hectare, ils discutent la moyenne des récoltes au point de vue de l'agriculture, etc., mais ils ne résolvent aucunement de cette manière la question physiologique de savoir si la saccharose se produit dans la feuille ou dans la racine. S'ils croient pouvoir conclure que l'effeuillage diminue la grosseur et le rendement en sucre des betteraves, qu'est-ce que cela prouve? Cela indique simplement que l'effeuillage fait souffrir la plante, et que cette souffrance peut se traduire par un moindre volume de la betterave et par une diminution de son contenu en sucre; mais cela ne démontre pas qu'en faisant souffrir la betterave d'une tout autre façon, par la soustraction de ses radicelles, par exemple, on n'arriverait pas exactement au même résultat.

En résumé, je conclus aujourd'hui, comme dans ma première Note, que la méthode des moyennes, appliquée à l'effeuillement des betteraves, peut montrer empiriquement l'influence de cette pratique sur la production du sucre; mais qu'elle ne saurait préciser ni le mécanisme, ni la nature de cette influence, parce que le phénomène est encore trop complexe. M. Duchartre et M. Viollette ont traité dans leurs Notes un sujet d'agronomie plein d'intérêt, mais ils n'ont pas résolu et ne pouvaient résoudre, par cette méthode, le problème physiologique du rôle fonctionnel de la feuille ou de la racine dans la formation de la saccharose de la betterave.

La question reste toujours pendante. J'ai, de mon côté, commencé au Muséum un certain nombre d'expériences physiologiques que je continuerai à la belle saison, et qui sont instituées dans le but de rechercher si le parallélisme que j'ai constaté dans la formation des matières sucrées chez les animaux et les végétaux se poursuit jusqu'au bout ou cesse d'exister à un certain moment. C'est la seule question, on le comprend, qui doive me préoccuper au point de vue de la physiologie générale. Je n'aurais aucune raison pour intervenir dans une discussion purement agronomique.

— Examen d'un bois dit *pétrifié* par du sous-carbonate de chaux, trouvé à Bourbonne-les-Bains dans un puisard romain, et remis à M. Chevreul par M. Daubrée. Note de M. Chevreul. — Ce bois provenait d'un pilotis construit par les Romains, et qui, depuis des siècles, avait été en contact avec l'eau thermale qui imbibe le sol.

L'échantillon que je présente avec le n° 1 est d'une dureté et d'une ténacité remarquables, et il l'est certainement plus que le marbre. Une scie fine le réduit en poussière là où elle est appliquée, mais avec difficulté. Après une exposition d'une heure et demie à la température de 100 degrés, il n'a rien perdu de son poids.

Traité par l'acide chlorhydrique, à la température ordinaire, et suspendu dans la couche supérieure du liquide au moyen d'un fil de platine, il a produit une vive effervescence, à cause du sous-carbonate de chaux qui le recouvrait; mais, la couche extérieure dissoute, il a été plongé de nouveau pendant quarante-huit heures dans le nouvel acide, puis il a été lavé à plusieurs reprises. Le lavage de l'acide chlorhydrique a été remué et évaporé jusqu'à cessation de dégagement d'acide. Le liquide, concentré de manière à cristalliser, a été versé dans le tube n° 2.

Enfin le résidu ligneux, conservant la forme du bois, lavé et séché, a été mis dans le tube n° 3. J'ai voulu que l'Académie jugeât la proportion de sous-carbonate par la quantité de chlorure de calcium hydraté qu'il a donnée, relativement à la matière ligneuse renfermée dans le tube n° 3.

N'ayant que ces échantillons, je n'ai pas voulu les soumettre à d'autres essais que ceux que je viens de décrire. Cependant je dirai que, dans des débris qui accompagnaient les échantillons, j'ai pu constater, dans la solution chlorhydrique, des traces de manganèse sans acide

sulfurique; j'ai, de plus, constaté que des débris dépourvus de sous-carbonate de chaux m'ont donné une vapeur aqueuse acide et des gouttes huileuses. L'acide m'a paru de nature pyroligneuse.

Si cet examen a quelque intérêt, c'est comme le premier exemple qui se soit présenté à mon expérience, propre à confirmer l'explication de la pétrification des matières d'origine organique donnée en 1866 dans mes recherches sur l'*affinité*, que j'ai qualifiée de *capillaire*, parce qu'elle est exercée par un corps à l'état solide, qui contracte une union chimique avec un autre corps sans *perdre sa forme apparente*. Le neuvième Mémoire de mes recherches chimiques sur la teinture comprend la méthode qui a présidé à mes expériences.

En résumé, ce qu'on appelle *pétrification* d'un *solide* d'origine organique comprend deux époques distinctes, quand elle est complète, c'est-à-dire qu'il ne reste plus rien d'*organique* dans le *solide pétrifié*.

La *première époque complète* comprend l'occupation totale de tous les interstices, de tous les pores du solide, par la matière dissoute dans un liquide, pour la fixer chimiquement par *affinité* sur le solide.

La pétrification de cette première époque ne représente pas la forme du solide, mais la figure des interstices et des pores de ce solide.

La *seconde époque complète* comprend la durée de la disparition totale de la matière organique elle-même et son remplacement par une matière inorganique qui y pénètre à l'état liquide : c'est cette dernière matière qui représente la forme de la matière organique.

La *pétrification* ainsi envisagée d'une manière *abstraite* comprend tous les cas imaginables qui peuvent se rencontrer, relativement aux différentes circonstances de mélange que présentent les diverses pétrifications de la nature.

Les lecteurs trouveront dans mon Mémoire (1) le cas où une membrane, un tissu, un solide poreux quelconque, séparant deux liquides, pourront donner lieu à la production, sur une des surfaces du solide ou dans le liquide qui la mouille, d'un sel insoluble cristallisé.

C'est l'explication que j'ai donnée de l'oxalate de chaux cristallisé, qui peut être produit dans une cellule où se trouve un sel calcaire soluble lorsque de l'acide oxalique ou un oxalate soluble y pénètre lentement.

— Sur certains détails anatomiques que présentent l'espèce *sarcoptes scabiei* et ses nombreuses variétés; par M. Mégnin.

— Sur les cils musculoïdes de la moule commune; par M. A. Sabatier.

— Perturbations atmosphériques de la saison chaude de l'année 1875. Note sur le groupe de pluies du 21 au 24 juin 1875; crue de la Garonne; désastres de Toulouse, par M. Belgrand.

— Réponse à quelques objections soulevées par nos récentes communications sur le rendement des injecteurs à vapeur. Note de M. A. Ledieu.

— M. Milne-Edwards annonce à l'Académie le retour à Paris de M. Filhol, naturaliste, attaché à la mission scientifique envoyée à l'île de Campbell pour observer le passage de Vénus. Après avoir accompli sa mission dans cette île, où il a fait d'importantes collections qu'il a adressées au Muséum, M. Filhol a visité la Nouvelle-Zélande et a exploré particulièrement l'île Stewart. De là il s'est rendu aux îles Fidji, où il a aussi récolté de nombreux objets d'histoire naturelle.

— Sur le coefficient d'écoulement capillaire. Note de M. A. Guerout, présentée par M. Becquerel.

— Observations sur la composition des terres arables de l'Auvergne. Importance de l'acide phosphorique au point de vue de leur fertilité; par M. P. Truchot.

— Étude sur un système d'irrigation des prairies au moyen des eaux pluviales, dans les terrains montagneux et imperméables. Mémoire de M. Le Play.

— Sur l'observatoire météorologique du pic du Midi de Bigorre (Hautes-Pyrénées). Note de M. le général Ch. de Nansouty, présentée par M. Ch. Sainte-Claire Deville.

— Sur quelques indices de l'existence d'édentés au commencement de l'époque miocène. Note de M. A. Gaudry.

---

(1) *Mémoires de l'Académie des sciences*, t. XXXVI.

— De la nature de la flamme, d'après Galien et d'après Aristote. Lettre de M. P. Calliburcès.

— De la contraction produite par la rupture du courant de la pile, dans le cas d'excitation unipolaire des nerfs. Note de M. A. Chauveau.

— Du principe vénéneux que renferme le maïs avarié, et de son application à la pathologie et à la thérapeutique. Note de M. C. Lombroso. Ne pouvant rien tirer de raisonnable de cette note, nous nous contenterons de la mentionner.

— Sur les vers de terre des îles Philippines et de la Cochinchine. Note de M. Edm. Perrier, présentée par M. Lacaze-Duthiers.

— Application d'un théorème à la détermination de l'ordre de multiplicité d'un point O, etc., par L. Saltel.

— Sur la discussion des équations du premier degré. Note de M. E. Rouché.

— Sur les points d'une courbe ou d'une surface, qui satisfont à une équation exprimée par une équation différentielle ou aux dérivées partielles. Note de M. Halphen.

Nous ne savons pas si tous les Mémoires de haute mathématique que nous voyons défiler ici font le bonheur des lecteurs des *Comptes-rendus*; dans tous les cas ils coûtent fort cher à l'Académie, et par contre à l'État, et nous croyons que tant qu'on laissera envahir ainsi cet utile recueil par les Pères Secchi de toutes les nations, on n'arrivera jamais à égaliser les recettes avec les dépenses. Il y a des journaux de mathématiques spéciaux, pourquoi n'y envoie-t-on pas les x et y de messieurs les mathématiciens?

Séance du 6 décembre. — Quelques réflexions à propos de la formation du sucre dans la betterave, par M. P. Duchartre. — Nous passons la plume à M. de Parville; il était à l'Académie, et va résumer avec sa concision habituelle ce qui y a été dit sur cette intéressante question par les savants les plus compétents.

M. Duchartre lit un nouveau Mémoire relatif, cette fois, au mécanisme de production du sucre dans les végétaux. On se rappelle que ce travail a été entrepris à la suite des analyses chimiqnes de M. Viollette, de Lille, sur les betteraves effeuillées et non effeuillées. M. Viollette concluait de ses recherches que le sucre doit se faire dans les feuilles. Voici brièvement les conclusions de M. Duchartre, réduites à leur plus simple expression.

Les parties vertes des végétaux, sous l'influence de la lumière, forment des granules d'amidon : c'est démontré. En quelques minutes on voit les granules formées se mélanger a la chlorophylle. Cet amidon emporté dans les tissus se transforme en glucose. La feuille et les parties vertes sont les générateurs d'amidon; plus loin se forme le glucose, et il semble même qu'il existe des organes récepteurs et emmagasineurs de l'amidon et du glucose, M. Duchartre cite la pomme de terre. Le sucre existe tout formé dans les vaisseaux, par exemple dans la sève de l'érable, du palmier, de l'agave, etc. Enfin ce glucose lui-même donne lieu à la matière saccharoïde ou sucre de betterave.

D'après cela, on conçoit très-bien que l'effeuillage diminue le rendement en sucre des betteraves, non pas parce qu'il place la plante dans de mauvaises conditions de végétation, comme le pense M. Claude Bernard, mais parce que, diminuant la production d'amidon, il diminue la production en sucre. Si l'effeuillage rendait simplement la plante souffrante, non-seulemənt l'opération diminuerait le rendement en sucre, mais toutes les fonctions seraient atteintes.

M. Boussingault fait remarquer que les agaves que cite M. Duchartre forment leur sucre directement dans les feuilles. La transformation de l'amidon en glucose et en sucre de canne a lieu en grande quantité dans les feuilles. En Amérique, on retire le sucre des feuilles d'agave.

M. Pasteur regrette que M. Duchartre n'ait pas plus insisté qu'il ne l'a fait sur l'origine du sucre de canne dans le végétal. On conçoit très-bien que l'amidon se transforme en glucose. Mais comment le glucose se transforme-t-il en sucre de canne? Il y a une très-grande différence entre les deux sucres. Le sucre de canne est un produit très-complexe. Les acides transforment le sucre de canne en glucose qui dévie le plan de polarisation à droite, et en

sucre proprement dit qui le dévie à gauche. L'amidon qui donnerait directement du sucre de canne serait un amidon inconnu jusqu'ici des chimistes.

M. Duchartre n'a pas insisté sur ce point, parce qu'il échappe à sa compétence. Tout ce qu'il peut dire, c'est que le végétal fabrique le glucose et le sucre de canne.

M. Boussingault. Mais dans l'agave, il y a directement production du sucre de canne.

M. Berthelot prend la parole un peu pour parler dans le même sens que M. Pasteur, et surtout pour donner une explication plausible du phénomène.

Il existe deux glucoses isomères. On les retrouve dans les feuilles. Or, le lévulose et le glucose mélangés à poids égaux, constituent le sucre de canne. Il est bien possible que le végétal fabrique ainsi le sucre de canne (1). Autrefois, MM. Berthelot et Bugnet ont trouvé que telle était la cause de l'enrichissement en sucre des oranges. Les oranges arrivent vertes de Portugal. On les vend quand elles sont jaunes; or, en passant du vert au jaune, elles gagnent du sucre de canne qui résulte de l'adjonction du lévulose et du glucose.

M. Peligot présente, au nom de M. Corenwinder, de Lille, une note confirmant les conclusions de M. Viollette sur les inconvénients de l'effeuillage des betteraves. M. Corinwinder a fait à ce sujet de très-nombreuses expériences sur les betteraves effeuillées et non effeuillées. Le 21 septembre, on a enlevé toutes les feuilles d'une ligne de betteraves en coupant l'extrémité de leur collet. Le même jour, on a analysé les betteraves prises dans une ligne voisine; puis, le 10 novembre, les betteraves mutilées le 21 septembre :

	21 SEPTEMBRE Betteraves intactes.	10 NOVEMBRE Betteraves effeuillées.
Poids moyen.....	1k.100gr.00	1k.033gr.00
Densité du jus.....	1k.052gr.00	1k.036gr.00
Sucre dans 1 décilitre de jus.....	11gr.33	6gr.74
Cendres dans 1 décilitre de jus.....	0gr.702	0gr.738
Sucre dans 100 grammes de betteraves.	10gr.42	5gr.88

Ainsi, par l'ablation complète de leurs feuilles, en quarante-quatre jours, les betteraves ont perdu près de 45 p. 100 du sucre qu'elles contenaient au moment de l'effeuillage. Il n'est donc pas douteux qu'au point de vue pratique l'effeuillage ne diminue beaucoup le rendement de la récolte. Il est désavantageux à l'industrie sucrière. La betterave effeuillée puise dans le sol une dose nouvelle de matières salines qui nuisent à la quantité et à la qualité du sucre que l'on doit extraire.

M. Aimé Girard, professeur au Conservatoire des arts et métiers, adresse une note très-intéressante sur la cellulose. Les matières végétales que le chimiste désigne sous le nom générique de *cellulose*, et dont nous faisons chaque jour usage sous la forme de tissus de coton, lin, chanvre, etc., sous la forme aussi de papier, subissent au contact des acides et de quelques autres agents chimiques des transformations remarquables. La dernière de ces transformations consiste dans la production de ce sucre que l'on désigne sous le nom de *glucose*, que plusieurs fois déjà on a tenté de faire servir sous le nom de sucre de chiffons, de sucre de bois, etc., à la fabrication de l'alcool.

Mais préalablement à cette transformation ultime, on en rencontre d'autres, dont l'une principalement nous touche de près. La cellulose, de flexible qu'elle était, devient friable et cassante; c'est cette modification qu'étudie aujourd'hui M. Aimé Girard.

Le savant et brillant professeur de chimie industrielle a reconnu que cet état était dû à la production d'un dérivé nettement défini de la cellulose, dérivé qui provient de la fixation sur cette substance d'un équivalent d'eau, comme le sucre en dérive par la formation de deux équivalents. Cette substance, que M. A. Girard désigne sous le nom de *hydrocellulose*, se pré-

(1) Ajoutons que notre collaborateur M. Joulie, dans sa thèse sur le sorgho, a annoncé ce fait. M. Berthelot doit s'en souvenir, car il assistait, comme professeur de l'École de pharmacie, à la thèse de notre ami.

Dr Q.

sente, lorsqu'elle a été préparée avec soin, sous la forme d'une pousslère fine et neigeuse douée de propriétés spécifiques parfaitement caractérisées.

Par la formation de l'hydrocellulose, M. Girard parvient à expliquer aujourd'hui un certain nombre de faits industriels dont on ne possédait pas jusqu'ici d'interprétation suffisante ; par exemple, la fabrication du papier parchemin, l'épaillage des laines, l'épontillage des draps, le dédoublement des chiffons laine et coton, l'altération des tissus dont le blanchiment n'a pas été suivi d'un lavage suffisant. Enfin, d'après le savant chimiste du Conservatoire, l'existence de l'hydrocellulose paraît devoir se relier à l'altération spontanée du bois employé soit aux constructions civiles, soit aux constructions navales.

— Sur la constitution des phosphates, par MM. Berthelot et Longuinine.

— Note sur la première partie du voyage de M. Norsdenskiöld sur le Ieniseï, par M. Daubrée.

— Note sur le retour de M. Kjellman du Ieniseï en Norwège à bord du *Proetven*, par M. Daubrée.

— Perturbations atmosphériques de la saison chaude de l'année 1875. Étude du groupe des pluies du 21 au 24 juin ; son action sur les cours d'eau. Seconde Note, par M. Belgrand.

— Dans ce Mémoire, l'auteur vient expliquer la cause des inondations qui ont désolé le Midi. Nous allons reproduire les conclusions de sa longue étude :

Résumé. — Un groupe de fortes pluies est donc tombé à peu près sur toute la France, du 21 au 24 juin ; il a été presque sans action sur les cours d'eau du nord et de l'ouest, ce qui justifie la loi énoncée ci-dessus.

Certains cours d'eau qui ne sont pas soumis à la même loi, c'est-à-dire qui peuvent éprouver des crues en été, tels que le Rhône, la Durance, le Lot, l'Aveyron, etc., ont également résisté à l'action de ces pluies.

Mais il n'en a pas été de même sur le littoral de la Méditerranée et dans les Pyrénées. Sur le littoral de la Méditerranée, depuis le bassin du Var jusqu'à celui de l'Aude inclusivement, il est tombé des pluies considérables ; tous les cours d'eau sont entrés en crue, mais sans éprouver de grands débordements ; comme dans le nord de la France, la fin de juin ne fait déjà plus partie de la saison des crues désastreuses ; partout le maximum des crues et des pluies a eu lieu le même jour.

Entre les Corbières et l'Océan, le groupe de grandes pluies du mois de juin est tombé sur la chaîne des Pyrénées, précisément dans la saison des grandes crues. Comme ces pluies étaient énormes, elles ont naturellement produit une très-grande crue, la plus grande connue de la Garonne.

Nous savons tous quels ont été les désastreux résultats de ces débordements : un quartier de Toulouse, le faubourg Saint-Cyprien, a été submergé et presque détruit ; des villages entiers ont été envahis par les eaux. Voici, par départements, le nombre officiel des victimes de cette crue formidable :

Ariége (Verdun, 71 ; Bastide-Besplas, 2).	73
Gironde	1
Haute-Garonne	330
Lot-et-Garonne	20
Tarn-et-Garonne	116
Total	540

Ce fait est assez rare. Au nord et à l'ouest du plateau central, les pluies sont simultanées : on trouve partout, aux mêmes dates, les mêmes groupes de pluies. En outre, lorsque les cours d'eau quittent les montagnes et traversent les plaines qui les séparent de l'Océan, les derniers groupes de pluies qui tombent sur leurs bassins vont en grossissant à mesure qu'on se rapproche du littoral.

Bassins de la Dordogne et de la Corrèze. — Un groupe de fortes pluies tombées du 21 au 24 juin a produit une petite crue dans la Dordogne.

Revers sud du plateau central. — Ce revers est limité, entre Millau et la plaine de Montau-

ban par la rive droite du Tarn. Il est tombé, du 21 au 24 juin, sur toute cette région, un groupe de pluies assez fortes qui n'ont pour ainsi dire point profité aux cours d'eau : c'est ce que j'ai constaté dans la Note précédente en discutant la crue du Lot du 23 juin.

— Sur la matière colorante des fruits du *mahonia* et les caractères du vin que peuvent donner ces fruits par fermentation; par M. Isidore Pierre. — Les fruits du *mahonia* sont, dans certaines années, si abondants, certains oiseaux en sont si friands, la plante se multiplie et se propage avec une telle facilité, qu'il est étonnant qu'on n'ait pas encore cherché à en tirer un meilleur parti. Le suc renfermé dans ces fruits étant extrêmement riche en couleur, M. Isidore Pierre avait d'abord songé à l'utiliser en teinture, mais les nuances sont mauvais teint, et cette idée a été abandonnée. Le jus de *mahonia*, étant susceptible de fermenter spontanément, à la manière du jus de raisin, et l'alcool qu'il contient allant à un peu plus de 6 pour 100, aurait donc un emploi tout trouvé par sa forte couleur qui, après plus de dix-huit mois, n'a pas varié d'intensité, comme vin *teinturier*. Ce vin est très-âpre au goût et ne pourrait pas, à cause de cela, servir comme boisson habituelle, mais on en diminuerait beaucoup le goût âpre si, au lieu de soumettre à la presse les graines et les rafles réunies, on avait la précaution de soumettre préalablement les grappes à l'égrenage, ce qui serait peut-être plus facile encore que pour le raisin.

En résumé, il faut savoir gré à M. Isidore Pierre d'avoir fixé l'attention sur une source nouvelle de richesse, pour le pays où croissent les fruits du *mahonia*.

— Sur les phénomènes astronomiques observés en 1597, par les Hollandais, à la Nouvelle-Zemble. Note de M. Baills, présentée par M. Jurien de La Gravière.

— Sur le procédé d'aimantation dit *de la double touche;* par M. J.-M. Gaugain.

— Sur la température des couches élevées de l'atmosphère; par M. D. Mendeleef.

— Sur la transparence des flammes et de l'atmosphère, et sur la visibilité des feux scintillants. Mémoires de M. E. Allard, présentés par M. Edm. Becquerel.

— Sur la distribution du magnétisme dans des plaques d'acier circulaires ou elliptiques. Note de M. E. Duter, présentée par M. Jamin.

— Sur quelques propriétés du gallium. Note de M. Lecoq de Boisbaudran, présentée par M. Wurtz. — La découverte du nouveau métal s'accentue; M. Wurtz présente aujourd'hui un échantillon du métal lui-même; c'est un beau métal que son éclat place entre le platine et l'argent. Pour l'obtenir, on décompose par le courant voltaïque la solution ammoniacale de sulfate de gallium. Du gallium métallique se dépose sur la lame de platine servant d'électrode négative. Dans une première opération, 1^{mgr} 6 de Ga se sont déposés en $4^{h}.30^{m}$, sur une lame de platine ayant environ 185 millimètres carrés. L'échantillon présenté aujourd'hui pèse $3^{mgr}.4$; il s'est déposé en $5^{h}.40^{m}$, sur une surface d'environ 123 à 124 millimètres carrés. Quand le courant électrique est convenablement réglé, ainsi que les dimensions relatives des électrodes, le gallium présente une belle surface mate, d'un blanc argentin, finement granulée et parsemée de petits points brillants que le microscope montre être des cristaux.

M. Lecoq de Boisbaudran continue l'étude du nouveau corps; la place nous manque pour le suivre dans tous ses précipités. L'auteur termine par un mot à l'adresse de M. Mendeleeff, le chimiste russe, il ne connaissait pas ses vues théoriques, et peut-être l'auraient-elles égaré, car il aurait pu chercher son métal là où il n'était pas. Il avait lui-même des idées théoriques analogues, et les avait consignées dans plusieurs paquets cachetés, et même confidentiellement, dans *le sein* de quelques-unes de nos illustrations scientifiques. M. Mendeleeff peut donc se *fouiller*, pour le gallium, comme on dirait à l'Académie française.

— Recherches sur la constitution des matières albuminoïdes; par M. P. Schutzenberger. (Suite.)

— Sur le développement du fruit des *chatomium*, et la prétendue sexualité des ascomycètes; par M. Th. Van Tieghem.

— Sur de nouvelles pièces fossiles découvertes dans les phosphorites du Quercy. Note de M. A. Gaudry, présentée par M. P. Gervais.

— De l'état virulent du sang des chevaux sains, morts par assommement ou asphyxie. Mémoire de M. Signol, présenté par M. Bouley.

— M. Le Verrier communique les observations et éphémérides des planètes récemment découvertes, plus la déeouverte de la 157e petite planète, faite à Marseille, par M. Borrelly, le 1er décembre.

— Sur l'isochronisme des spiraux de chronomètres. Mémoire de M. E. Caspari, présenté par M. Resal.

— Sur la distribution du magnétisme à l'intérieur des aimants; par MM. Trève et Durassier.

— M. Jamin, qui prend la parole après les précédents, déclare avoir fait avant eux tout ce qu'ils annoncent. « MM. Trève et Durassier, dit-il, ne font donc que de reproduire et confirmer mes observations. »

— De la fermentation des fruits. Note de MM. G. Lechartier et F. Bellamy, présentée par M. Pasteur.

— De la panification aux États-Unis, et des propriétés du houblon comme ferment, par M. Sacc. — Note intéressante que nous reproduirons; la place manque en ce moment.

— Sur la présence, dans les mers actuelles, d'un type de sarcodaires des terrains secondaires. Note de M. P. Fischer, présentée par M. Milne-Edwards.

— Des formes larvaires des bryozoaires; par M. J. Barrois.

— Sur l'organisation des acariens, de la famille des gamasides; par M. Mégnin.

— Nidification du poisson arc-en-ciel de l'Inde; par M. P. Carbonnier.

— Sur les fougères et les hycopodiacées des îles Saint-Paul et Amsterdam; par M. Eugène Fournier.

Séance du 13 décembre. — M. Chasles fait hommage à l'Académie d'un exemplaire d'une nouvelle édition de son ouvrage sur les méthodes en géométrie.

— M. Hervé-Mangon fait à son tour hommage à l'Académie du volume de son *Traité du génie rural*, qui est consacré aux *travaux, instruments* et *machines agricoles*. Ce volume formera le tome troisième de l'ouvrage complet, mais il traite d'un sujet parfaitement distinct et peut être consulté séparément

M. Hervé-Mangon croit devoir, en terminant l'exposé de ce que renferme ce volume, rendre justice au soin extrême apporté par l'éditeur, M. Dunod, à l'exécution parfaite des planches gravées et du texte de l'ouvrage.

— Sur les lois de l'influence magnétique; par M. J. Jamin.

— Sur la théorie de l'affinage du verre; par M. E. Fremy. La partie difficile de la fabrication du verre est celle qui porte le nom d'*affinage* : elle a pour but, comme on le sait, de rendre le verre homogène et d'en expulser, autant que possible, les bulles de gaz qui se produisent en abondance au moment de la formation du verre; ces bulles persistent dans la masse vitreuse, lors même que les réactions chimiques paraissent accomplies.

La nature de ces gaz, qui donnent au verre à glace un défaut connu sous le nom de *point*, n'a pas été jusqu'à présent déterminée avec exactitude; on ignore même quelles sont les actions mutuelles qui produisent, à la fin de l'opération, ce dégagement de gaz qui altère d'une manière si fâcheuse la qualité du verre. Il résulte d'observations que poursuit l'auteur depuis longtemps sur la production du verre, que le *point* est dû à l'action des corps réducteurs sur le sulfate de soude qui se trouve en excès dans le verre.

Dans la fabrication du verre, si un réducteur solide ou gazeux fait passer, à l'état de sulfure, le sulfate qui se trouve en excès dans le verre, la masse de verre *recommence à travailler*, comme disent les ouvriers. M. Fremy explique ce phénomène en disant que le sulfure réagit sur le sulfate de soude et produit des gaz qui restent dans le verre si la coulée se fait à ce moment : c'est ainsi que le verre présente du point.

Pour arriver à un affinage satisfaisant, il faut donc, quand la vitrification est opérée, éviter, autant que possible, l'action des réducteurs sur le sulfate de soude que retient le verre, ou mieux encore détruire cet excès de sulfate de soude sans engendrer de nouveaux gaz dans la matière vitreuse.

Ainsi l'excès de sulfate de soude est utile au verre pendant *sa fonte*; il n'est blanc et fusible qu'à cette condition : des traces de sulfure de sodium le colorent en jaune : par consé-

quent la présence du sulfate de soude dans le verre est une garantie de l'absence du sulfure de sodium, puisque ces deux corps se détruisent mutuellement; mais le sulfate de soude doit disparaître à la fin de l'opération.

Le talent du verrier consiste donc à se servir habilement de l'excès de sulfate de soude pour opérer la vitrification de la silice et à le détruire ensuite au moment de l'affinage, en évitant sa transformation en sulfure, parce qu'alors les gaz se produiraient de nouveau et l'affinage resterait incomplet.

On sait que, dans la fabrication du verre, l'excès de sulfate de soude est détruit par différents moyens, mais surtout par l'emploi des bûchettes.

Au moment où le sulfate de soude est soumis ainsi à l'action d'une matière organique, la formation du sulfure est indiquée par la coloration jaune que prend le verre, mais qui disparaît ensuite par l'action de l'oxygène : le dégagement du soufre est rendu manifeste par la couleur des gaz.

Il est curieux de constater ici une certaine analogie entre l'affinage du verre et celui du cuivre rouge. Dans le premier cas, l'excès de sulfate de soude, qui est l'agent de vitrification, est détruit par des bûchettes.

Dans l'affinage du cuivre, c'est l'oxygène qui est l'agent de purification du métal : l'excès de ce gaz donne naissance à du protoxyde de cuivre qui, en se dissolvant dans le métal, le rend cassant. On termine alors l'affinage du cuivre, comme celui du verre, en faisant usage du bois, qui décompose l'oxyde de cuivre et restitue au métal toutes les propriétés utiles que l'oxygène lui avait fait perdre.

— Sur la chaleur de dissolution des précipités et autres corps peu solubles; par M. Berthelot.

— Recherches sur les sulfines; par M. A. Cahours.

— Perturbations atmosphériques de la saison chaude de l'année 1875. Inondations du midi de la France; par M. Belgrand.

— M. J. Janssen présente des plaques micrométriques, destinées aux mesures d'images solaires.

— M. Bouley, au nom d'une commission, fait un rapport sur les réclamations dont a été l'objet le décret rendu sur la demande de M. le gouverneur de l'Algérie, relatif à l'importation en Algérie des plants d'arbres fruitiers ou forestiers venant de France. — Le rapport conclut au maintien du décret de prohibition avec atténuation que l'entrée de l'Afrique sera laissée libre aux arbustes provenant des régions françaises situées à 50 lieues au nord du parallèle le plus septentrional atteint par le Phylloxera.

— Sur la température des couches élevées de l'atmosphère. Deuxième Note de M. D. Mendeleeff.

— Exposé d'une nouvelle méthode pour la résolution des équations numériques de tous les degrés (Première partie) ; par M. L. Lalanne.

— Note sur la destruction de la matière végétale mélangée à la laine ; par MM. J.-A. Barral et Salvétat. — Le dernier Mémoire de M. Aimé Girard, *Sur un dérivé par hydratation de la cellulose,* a fait sortir du tiroir de laboratoire où elle s'était endormie la Note présente, qui réserve aux auteurs le droit de s'occuper de la question de la cellulose, ayant fait de nombreuses expériences sur ce sujet à propos d'un rapport qu'ils eurent à faire dans un procès entre M. Frezon père et M. Joly. — Voici donc la Note qu'ils croient devoir présenter à l'Académie.

« Ayant été conduits, par des circonstances particulières, à la suite de la revendication faite par M. Frezon père, de l'invention principale, à faire une étude générale de tous les agents qui peuvent opérer la destruction de la fibre végétale, sans détruire la fibre de la laine, nous avons pensé qu'il y avait lieu de présenter nos recherches à l'Académie, afin de faire connaître au public savant, non pas seulement un procédé technique intéressant, mais encore des propriétés du ligneux et de la cellulose qui n'avaient pas été trouvées ou suffisamment remarquées jusqu'à présent.

L'expérience fondamentale de l'épaillage chimique consiste à traiter le tissu par une solution étendue d'acide sulfurique (4 à 5 degrés de l'aréomètre de Baumé), et à la faire passer

ensuite dans une étuve chauffée à une température de 125 à 140 degrés. C'est le brevet de M. Frezon. Un autre industriel, M. Joly, a proposé de remplacer la solution d'acide sulfurique par une solution de chlorhydrate d'alumine, et l'expérience a réussi; il faut seulement chauffer l'étuve à une température un peu plus élevée. Dans notre Mémoire, nous relatons les nombreuses expériences que nous avons faites, pour déterminer comment se comportent la cellulose et le ligneux, ainsi que la laine, en présence d'un très-grand nombre de réactifs.

Suit le détail de nombreuses réactions parmi lesquelles nous citerons « que le premier effet produit par les agents qui ont la propriété d'épailler est d'enlever une partie de l'eau à la matière végétale pour la carboniser. »

— Recherches sur la constitution de la fibroïne et de la soie; par MM. P. Schutzenberger et A. Bourgeois.

— Étude comparée des flux électriques, dits *instantanés*, et du courant continu, dans le cas d'excitation unipolaire, par M. A. Chauveau.

— Sur un poisson du lac de Tibériade, le *Chromis paterfamilias*, qui incube ses œufs dans la cavité buccale; par M. Lortet.

« Jusqu'à présent, on ne connaît qu'un petit nombre de poissons incubant leurs œufs, ou élevant leurs petits dans la cavité buccale ou au milieu des branchies. Agassiz, dans son voyage sur l'*Amazone*, en a découvert une espèce. Depuis, on a rapporté de Chine le Macropode, dont les mœurs singulières sont aujourd'hui connues de tout le monde. Ces espèces appartiennent au groupe des Labyrinthobranches, et Agassiz prétendait que les poissons de cet ordre seuls pouvaient incuber les œufs d'une façon aussi anormale, grâce aux culs-de-sac branchiaux qui permettaient ainsi aux œufs d'être maintenus en place facilement. Mais le *Chromis paterfamilias* a les branchies disposées en simples lamelles; il n'est pourvu d'aucun appareil spécial pour retenir en place les œufs ou les petits, et cependant il protége et nourrit jusqu'à deux cents alevins dans la gueule et la cavité branchiale. C'est le mâle qui, toujours, se livre à ces fonctions d'incubation.

Lorsque la femelle a déposé ses œufs dans une dépression sablonneuse du sol, ou entre les touffes des joncs, le mâle s'approche et les fait passer, par aspiration, dans la cavité buccale. De là, par un mouvement dont nous n'avons pas bien pu saisir le mécanisme, il les fait cheminer entre les feuillets des branchies. La pression exercée sur les œufs par les lamelles branchiales suffit pour les maintenir.

Là, au milieu des organes respiratoires, les œufs subissent toutes métamorphoses; les petits prennent rapidement un volume considérable et paraissent bien gênés dans leur étroite prison. Ils en sortent, non par les ouïes, mais par l'ouverture qui fait communiquer la cavité branchiale avec la bouche. Ils y restent en grand nombre pressés les uns contre les autres, comme les grains d'une grenade mûre. La bouche du père nourricier est alors tellement distendue par la présence de cette nombreuse progéniture, que les mâchoires ne peuvent absolument pas se rapprocher. Les joues sont gonflées et l'animal présente un aspect des plus étranges. Quelques jeunes, arrivés à l'état parfait, continuent à vivre au milieu des feuillets branchiaux; tous ont la tête dirigée vers l'ouverture buccale du père, mais nous ne les avons jamais vus quitter cette cavité protectrice. Quoique si nombreux, ils se maintiennent très-solidement, nous n'avons pu découvrir par quel moyen. On ne peut comprendre aussi comment le père nourricier n'avale pas sa progéniture. Nous ne savons à quelle époque de leur vie les petits quittent la bouche paternelle pour vivre d'une vie indépendante. »

— Recherches sur l'appareil respiratoire et le mode de respiration de certains crustacés brachyures (crabes terrestres). Note de M. Jobert, présentée par M. Milne Edwards.

— Examen lithologique du sable à glauconie, inférieur au calcaire grossier; par M. Stanislas Meunier.

— MM. Trève et Durassier adressent un complément à leur Note précédente sur la distribution du magnétisme à l'intérieur des aimants. L'Académie, qui avait donné asile à la première communication dans ses *Comptes-rendus*, n'insère rien de la seconde. Pourquoi?

— M. F. Hetet adresse un Mémoire relatif à un procédé de purification des eaux des condenseurs à surface,

L'auteur s'est proposé de montrer que l'application judicieuse de l'eau de chaux, à la pu-

rification des eaux distillées provenant des machines pourvues de condenseurs à surfaces, a permis : 1° de faire, comme autrefois, de l'eau potable avec la vapeur de la machine; 2° de préserver les chaudières de l'usure rapide, dont elles sont menacées par l'action corrosive des eaux grasses acides provenant de ces condenseurs.

— Sur la discussion d'un système d'équations linéaires simultanées. Note de M. Ch. Méray, présentée par M. Puiseux.

— Sur l'intensité calorifique de la radiation solaire et son absorption par l'atmosphère terrestre. Note de M. A. Crova, présentée par M. Balard.

— Sur l'action des flammes en présence des corps électrisés. Note de M. Douliot; présentée par M. Douliot.

— Sur les sulfocyanates des radicaux d'acides; par M. P. Miquel.

— De la saccharification des matières amylacées; par M. Boudonneau. Deuxième Note.

— Influence de l'effeuillage sur le poids et la richesse saccharine des betteraves; par MM. Champion et H. Pellet. — Voici la conclusion des expériences des auteurs. — « Sans admettre la théorie de M. Ch. Viollette sur la formation du sucre, dans les feuilles de betteraves, il résulte de nos recherches pendant la campagne de 1874-1875 que, d'une manière générale, le poids et le nombre des feuilles augmentent avec la richesse des betteraves. »

— Sur l'embryogénie des Tuniciers du groupe des Luciæ; par M. A. Giard.

— Observations météorologiques en ballon; par M. G. Tissandier.

COMPTES-RENDUS DES PROGRÈS CHIMIQUES

Par M. Alfred Naquet

Note sur l'aricine.

Par M. David Howard

Le docteur Hesse, dans son *Mémoire sur les alcaloïdes du quinquina*, a appelé l'attention sur l'état très-peu satisfaisant de nos connaissances sur l'aricine, dont il va jusqu'à mettre en doute l'existence.

A l'époque où Pelletier, Manzini et Winkler ont écrit sur ce sujet, les écorces renfermant de l'aricine paraissent avoir été abondantes sur le marché; mais les négociants qui les importaient en Europe les trouvant tout à fait dénuées de valeur, en ont, malheureusement pour la science, cessé l'importation à ce point qu'aujourd'hui il est impossible de se procurer une provision d'écorce suffisante pour reprendre les travaux, incomplets jusqu'à ce jour, qui ont été tentés pour fixer les chimistes sur la nature de cet alcaloïde.

M. Howard a considéré cependant la reprise de ces travaux comme si désirable que, malgré l'exiguïté de la quantité d'écorce susceptible de fournir de l'aricine, *cinchona pelleterana*, qui restait dans la collection de son oncle, M J.-E. Howard; quoique cette quantité fût trop faible pour qu'on pût en espérer un rendement en alcaloïde suffisant pour une investigation complète, il a obtenu de ce dernier la permission de prendre la majeure partie de cette écorce qu'il a examinée avec le plus grand soin. Il n'a point été capable de fixer la composition et les propriétés de l'alcaloïde que cette écorce renferme, mais il a pu acquérir l'absolue certitude que cet alcaloïde est parfaitement distinct de tous les autres alcaloïdes extraits des quinquinas.

L'écorce du *cinchona pelleterana* donne une grande quantité d'*acide quinique* identique avec celui que l'on extrait des autres espèces de quinquinas, et une petite quantité de *quinovine* impossible à distinguer de celle qu'on connaît déjà. Elle fournit en effet de l'acide quinovique sous l'influence de l'acide chlorhydrique gazeux. Par contre, M. Howard n'a pas pu extraire de l'écorce qu'il étudiait la moindre trace de rouge cinchonique (acide tannique du quinquina) et il en a retiré une matière jaune qui possède une grande puissance colorante, se dissout un peu dans l'eau et est très-soluble dans l'alcool auquel elle communique une belle fluorescence verte.

L'étude de l'alcaloïde présente des difficultés particulières. Les solutions du corps brut se modifient rapidement à l'air, leur couleur se foncant peu à peu et passant du jaune pâle au brun noir, et malheureusement M. Howard n'a point eu à sa disposition une quantité de substance suffisante pour pouvoir en achever la purification. Toutefois, il a obtenu l'aricine dans un état de pureté approximative qui lui a permis d'essayer sur elle avec soin l'action des divers réactifs qui servent à distinguer les alcaloïdes bien connus des quinquinas. Il a trouvé que les réactions produites diffèrent de celles qu'ils donnent avec les autres alcaloïdes, et il n'admet pas qu'aucune impureté ait été capable de masquer leurs réactions à ce point de rendre impossible de reconnaître ces alcaloïdes s'ils avaient été présents. L'aricine est très-soluble dans l'éther ; les solutions de ses sels ne fournissent pas la moindre trace de précipité cristallin par l'addition du tartrate sodio-potassique. Elle forme un iodhydrate peu soluble dans l'eau et qui ne cristallise ni par l'évaporation de ses solutions aqueuses, ni par l'évaporation de ses solutions alcooliques. Le *sulfocyanate* d'aricine est très-peu soluble dans l'eau ; ses solutions n'abandonnent pas trace d'alcaloïde à l'éther ; le *chloroplatinate* ne se dissout non plus dans l'eau qu'avec une très-grande difficulté. On peut donc affirmer que la substance examinée ne renfermait ni quinine, ni cinchonine, ni cinchonidine, ni quinidine, ni quinamine. D'autre part, la constitution du chloroplatinate et la propriété de l'alcaloïde libre de cristalliser dans l'éther distinguent facilement celui-ci de la quinicine ou de la cinchonicine et autres corps amorphes renfermés dans l'écorce de quinquina ordinaire.

Ajoutons encore que la gélatinisation de la solution du sulfate décrite par Pelletier est très-manifeste, même avec des solutions très-étendues, mais que M. Howard n'a pas pu réussir à se procurer le sulfate cristallisé que Pelletier décrit. L'addition de l'acide azotique ou d'un azotate fait naître dans les sels d'aricine un précipité jaune ; mais celui-ci paraît dû à la présence d'une impureté : la *paricine*.

Une petite quantité d'aricine pure, préparée par M. J.-E. Howard et conservée par lui, a permis à M. David Howard d'étudier les propriétés optiques de ce corps qui sont également très-caractéristiques : une solution dans de l'alcool de 90 centièmes présente un pouvoir spécifique rotatoire de 63 degrés pour le rayon jaune.

Cet alcaloïde pur fournit un sel de platine qui perd 4.63 pour 100 d'eau à 105 degrés et qui laisse, par la calcination, 13.88 pour 100 de platine. Une petite quantité du produit moins pur de M. David Howard, précipitée à froid d'une solution chlorhydrique par le perchlorure de platine, a fourni un sel double qui, après dessiccation à 100 degrés, laissait, par la calcination, 13.91 pour 100 de platine. Une autre portion du même chloroplatinate a été préparée par l'addition du perchlorure de platine à une solution bouillante de chlorhydrate d'aricine. La matière se décompose en partie et il se sépare un abondant précipité résineux. La liqueur filtrée abandonne par le refroidissement un sel qui, desséché à 100 degrés et calciné, laisse 16.16 pour 100 de platine. Ces derniers nombres concordent à peu près avec celui qu'a obtenu Manzini en calcinant le chloroplatinate de *cinchovatine* (aricine).

Ces résultats sont, on le voit, fort éloignés de ceux qu'on obtient à l'analyse des chloroplatinates de quinine, de cinchonine, etc. Ils témoignent de la différence de composition de ces sels, et, par conséquent, du caractère d'alcaloïde distinct qu'il est impossible de dénier à l'aricine.

Les propriétés de l'aricine, aussi bien que la composition de son sel de platine, tendent à montrer que ce corps appartient à la classe intéressante d'alcaloïdes qui renferme déjà la *paricine* et la *berbérine*, et il est fort possible que plusieurs alcaloïdes différents se trouvent simultanément dans l'écorce du *cinchona pelleterana*. Il est excessivement fâcheux que l'impossibilité de se procurer une suffisante quantité de matière première empêche M. Howard de poursuivre ces intéressantes recherches. Espérons que cette impossibilité ne sera pas absolue et que, si cette écorce n'est plus importée commercialement, on pourra cependant en faire venir des lieux de production et trancher définitivement la question que M. Howard n'a pu traiter jusqu'ici que d'une manière incomplète.

(*Journal of the chemical Society* [ser. 2], t. XIII, p. 303.)

Sur quelques dérivés alphatoluiques.

Par MM. C. Colombo et P. Spica.

On se rappelle qu'en distillant un mélange d'alphatoluate et de formiate de calcium, M. Cannizzaro avait obtenu un produit qui se combinait au bisulfite sodique. Mais il n'avait pas pu en extraire l'aldéhyde alphatoluique pure. En effet, lorsqu'il mettait ce corps en liberté, il obtenait une substance onctueuse qui donnait un résidu à la distillation et une huile limpide ; mais cette huile, remise en digestion avec le bisulfite, fournissait des cristaux d'où l'on isolait encore le produit onctueux, et ainsi de suite jusqu'à disparition complète de l'huile. C'est à cause de l'impossibilité de se procurer l'aldéhyde pure que M. Cannizzaro n'avait pas préparé l'alcool correspondant.

MM. C. Colombo et P. Spica se sont proposé de préparer l'alcool alphatoluique par une autre voie. Cette autre voie consiste à se procurer d'abord le nitryle alphatoluique (cyanure de benzyle), à transformer celui-ci en la monamine correspondante par le procédé de Mendius, et enfin à convertir cette monamine en alcool. Jusqu'à présent, le défaut de matière n'a pas permis de pousser aussi loin, et les auteurs se bornent pour le moment à décrire les propriétés et le mode de préparation de la monamine.

Pour transformer le nitryle alphatoluique en amine, ils ont jugé plus avantageux d'opérer non sur le cyanure lui-même, mais sur son sulfhydrate ; et comme ce dernier corps n'a pas été décrit jusqu'à ce jour, ils en donnent une courte description.

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sec dans une solution alcoolique de cyanure de benzyle préparé par l'action du chlorure de benzyle sur le cyanure de potassium, il ne se sépare aucune substance cristallisée, même après longtemps ; mais, en ajoutant de l'eau à la liqueur, on voit se précipiter une huile qui ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline. Cette masse, exprimée dans du papier joseph et cristallisée dans l'alcool, constitue la sulfamide alphatoluique pure. Elle a donné en effet à l'analyse les résultats suivants :

0gr.328 de substance ont fourni :
0gr.520 de sulfate barytique.

soit, pour 100 :

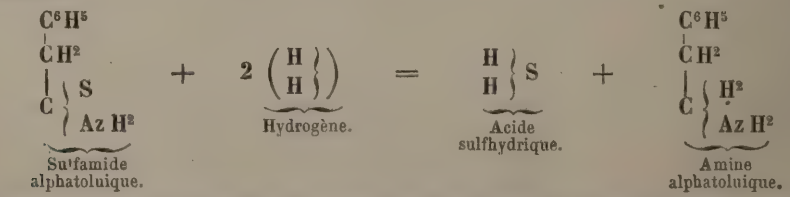
Soufre..... 21.77

La formule $C^6H^5.CH^2.CS.AzH^2$ exigerait :

Soufre..... 21.19

La sulfamide alphatoluique se présente en beaux cristaux prismatiques tout à fait incolores. Elle est insoluble dans l'eau ; l'alcool et l'éther la dissolvent ; elle fond à 98 degrés. Son isomère, obtenu au moyen du nitryle paratoluique, ne fond qu'à 168 degrés.

Dissous dans l'alcool et traité par l'hydrogène naissant, ce corps perd son hydrogène sulfuré, se combine avec l'hydrogène et fournit l'amine alphatoluique. On dégage l'hydrogène naissant au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique. La réaction est représentée par l'équation suivante :



L'amine alphatoluique ou *xylénylamine* n'a pas été préparé à l'état de liberté ; mais MM. Colombo et Spica en ont obtenu le chlorhydrate. Ce sel se présente en magnifiques aiguilles solubles dans l'eau, l'alcool et la benzine. Il fond au-dessus de 230 degrés en se décomposant. Lorsqu'on ajoute du chlorure platinique à sa solution aqueuse, on obtient un chloroplatinate peu soluble dans l'eau bouillante, moins soluble encore dans l'alcool et l'éther, cristallisable en aiguilles groupées d'un jaune citron. Il renferme 30 pour 100 de platine ; la théorie exigerait 30.12. (*Gazetta chimica italiana*, anno V, 1875, p. 124.)

NÉCROLOGIE

30 novembre!! — Mort de M. Émile Kopp.

Le plus ancien de nos collaborateurs aujourd'hui, celui qui, dans notre ancienne *Revue scientifique*, avait succédé à Gerhardt et à Nicklès, est mort inopinément et au retour d'un voyage à Paris, où il n'était pas venu depuis plusieurs années. Je lui avais serré la main à son départ en lui disant au revoir, et il m'avait répondu : « Au revoir; mais, cette fois, c'est à vous à venir. »

Le 3 décembre, au matin, nous recevions cette lettre qui nous frappait d'épouvante :

« Nous avons la douleur de vous faire part de la perte cruelle que nous venons d'éprouver en la personne de

Monsieur Charles-Émile KOPP

Professeur de chimie à l'École polytechnique de Zurich

décédé le 30 novembre, à l'âge de cinquante-huit ans et neuf mois, à la suite d'une attaque d'apoplexie.

La famille du défunt.

Zurich, 30 novembre 1875.

L'enterrement aura lieu vendredi, 3 décembre, à quatre heures de l'après-midi. »

Nous écrivîmes aussitôt à M^me^ Émile Kopp, que nous avions vue quelques mois avant avec son mari, pour lui faire part de notre douleur, et voici la lettre que nous venons de recevoir d'elle en réponse à la nôtre. Nous nous permettons de publier textuellement cette lettre si charmante; car c'est le plus bel éloge, le plus touchant et le plus sincère que nous puissions donner à la mémoire de notre pauvre ami.

Dans un prochain numéro, nous donnerons la biographie publique et scientifique que les professeurs de la célèbre École de Zurich nous promettent sur leur malheureux collègue.

Dr Quesneville.

Lettre de M^me^ V^e^ E. Kopp.

« Zurich, le 19 décembre 1875.

« Mon cher Monsieur Quesneville,

Veuillez m'excuser d'avoir tardé aussi longtemps avec ma réponse à votre lettre, pleine de sympathie pour ma cruelle perte. Dans les premiers temps après ce grand, terrible malheur, je n'avais ni le courage, ni la force d'écrire, et, encore aujourd'hui, cela me coûte un effort sur moi-même de prendre la plume.

Le coup est venu d'une manière si inattendue, si subitement, qu'on en était comme anéanti. Mon pauvre mari s'était si bien porté dans les dernières semaines, il était si heureux, si gai et disposé à travailler, qu'aucune idée sombre ne venait troubler notre vie de famille. Et, tout à coup, cela a changé, et nous restons, ses enfants et moi, dans la désolation. Je ne puis vous dire combien le vide qu'il laisse se fait déjà sentir. Il était un si bon père, un si excellent, dévoué mari. Du reste, vous savez tout cela, vous le connaissiez de si longues années. Il a aussi su, en les quelques ans depuis que nous sommes à Zurich, s'attirer l'attachement de ses nombreux collègues à l'École polytechnique; il était très-considéré et aimé des industriels avec lesquels il avait eu à faire; quant à ses élèves, ils ne peuvent se consoler de cette perte (1). On nous montre tant de sympathie dans notre malheur, je reçois des let-

(1) M. Noëlting, un des derniers élèves de M. Kopp, nous écrit à la date du 20 décembre : « La mort de notre cher M. Kopp m'a, comme tous ses amis, affligé au suprême degré. Jamais l'École ne retrouvera un maître aussi savant, ni surtout si dévoué au bien de ses élèves. C'est ce zèle pour notre instruction qui, en partie, a été cause de sa mort prématurée. Toujours au travail, il ne s'accordait pas le repos et les soins que réclamait sa santé, et on peut bien dire de lui avec plus de vérité que de personne qu'il est mort sur le champ d'honneur de la science, du devoir et du dévouement. Dr O.

tres de condoléance de toutes les parties du monde, mais tout cela ne me ramène pas mon cher, bon mari.

Vous me demandez de vous envoyer les notices sur ses funérailles qu'on aura faites, pour les insérer au *Moniteur scientifique*. Les journaux d'ici n'en ont pas encore parlé, mais je sais qu'on prépare un grand nécrologue pour notre principal journal d'ici.

On m'a aussi demandé des notices biographiques pour les *Berliner Berichte* (M. Hofmann veut se charger de cette notice), puis pour le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, et pour le *Journal de Pharmacie*, en Alsace.

Les funérailles ont été très-solennelles. Ses élèves l'ont porté au cimetière; en passant près du laboratoire, le cortége funèbre, composé des parents (quatre frères, deux beaux-frères, un neveu), des professeurs de l'École, des élèves de l'École polytechnique, de la Société française de bienfaisance, de la Société italienne et de nombreux amis et connaissance (ces Sociétés avaient des drapeaux), s'est arrêté devant la porte du laboratoire, qu'on avait garni de noir et de couronnes de laurier (son cercueil aussi était tout couvert de palmes, de lauriers, de couronnes, de bouquets, etc.) et un de ses élèves a prononcé quelques mots de reconnaissance pour son regretté professeur. A la chapelle du cimetière, le pasteur a fait un discours en parlant en rapides traits de la vie si agitée de mon pauvre mari.

M. Victor Meyer, son collègue le plus près, a fait près de la tombe un très-beau discours, les jeunes gens ont chanté une chanson funèbre, puis un des frères de mon mari s'est approché pour lui dire un dernier adieu. L'Académie de Lausanne, dont depuis peu il était membre honoraire, avait envoyé deux délégués, puis il était venu des amis de Bâle, etc.

Les élèves sont venus me demander de leur permettre de faire un enterrement aux flambeaux, le soir, mais je ne voulais pas cela, je craignais que par ces grands froids quelqu'un ne se gâte ici.

Je vous raconte tout cela pour vous montrer combien mon excellent mari était aimé et considéré.

Dès que le nécrologue aura paru, je vous en enverrai un exemplaire.

Veuillez bien saluer, de ma part, M^me^ Quesneville, dont j'ai bon souvenir, et me croire votre toute dévouée, E. Kopp.

P. S. — Excusez mon mauvais français, je n'ai nullement l'habitude d'écrire dans cette langue.

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Les Merveilles de l'industrie, de M. L. Figuier, continuent de paraître avec la même régularité, et leur succès grandit à chaque nouvelle série. C'est qu'en effet il est difficile de vulgariser les arts industriels avec plus de vérité, de science et de véritable pratique. Ajoutons que l'éditeur fait à chaque livraison des frais énormes de gravure et que l'ouvrage se trouve ainsi illustré avec une profusion plus que nécessaire. Rien n'est épargné enfin pour faire de cette nouvelle production de M. L. Figuier un digne pendant à ses *Merveilles de la science*. Aussi cette publication se tire aujourd'hui à plus de 25,000 exemplaires.

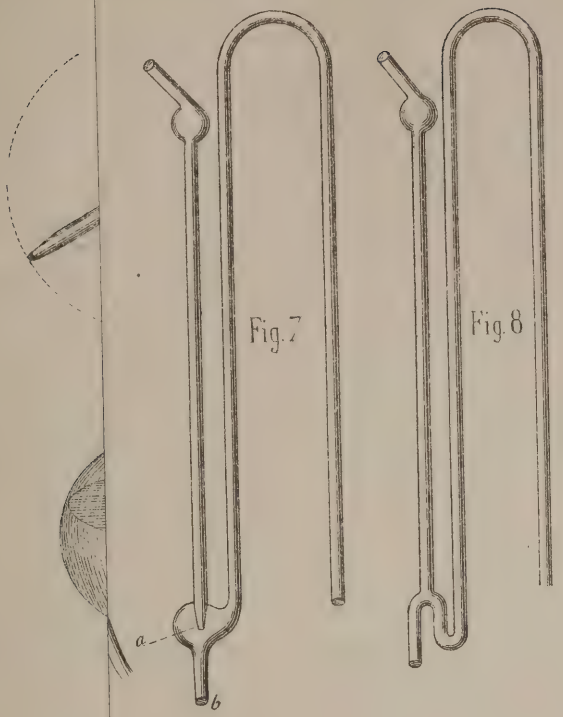
Depuis la dernière annonce que nous avons faite de cette publication, celle qui terminait le second volume avec l'industrie du caoutchouc et de la teinture, cinq séries nouvelles ont paru; quatre séries ont pour objet l'industrie de l'eau, — sujet énorme et que M. Figuier traite avec une ampleur considérable et son éditeur avec un luxe de gravures tout particulier. — Le troisième volume complet a paru. Prix : 10 francs.

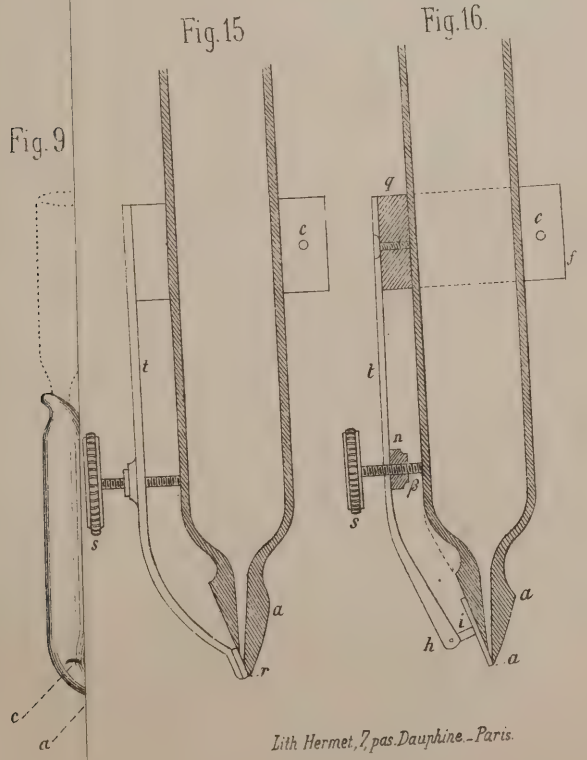
Le prix de chaque série est de 1 franc. Il y a aujourd'hui 24 séries complètes.

L'ouvrage entier aura 40 séries. En vente chez Furne, Jouvet et Comp., libraires-éditeurs, rue Saint-André-des-Arts, 45.

Le Propriétaire-Gérant : D^r^ QUESNEVILLE.

60572 Paris. — Typographie de V^ve^ RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.





Lith Hermet, 7, pas Dauphine - Paris.

REVUE DE QUELQUES APPAREILS A L'USAGE DES LABORATOIRES

Numéro de Janvier 1876 du Moniteur Scientifique.

Fig. 1

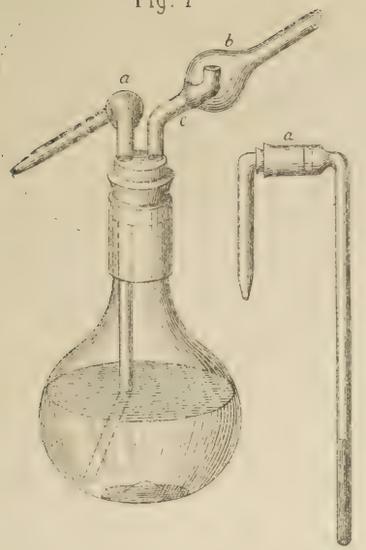


Fig. 2

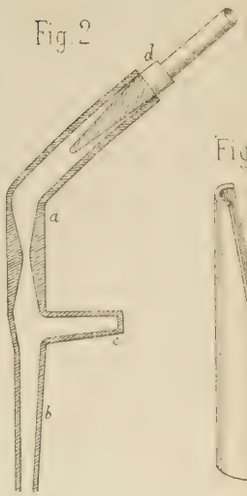


Fig. 3

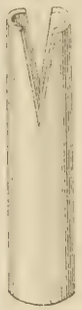


Fig. 4

Fig. 5

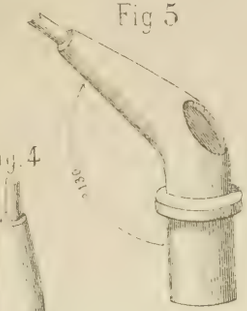


Fig. 6.

Fig. 7

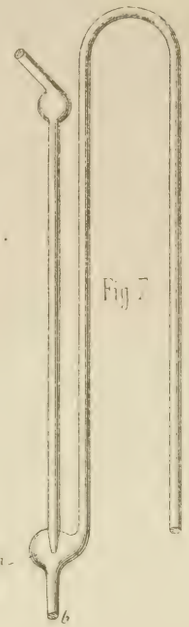


Fig. 8

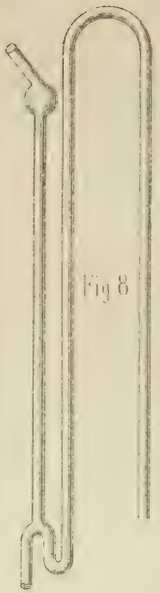


Fig. 9

Fig. 10

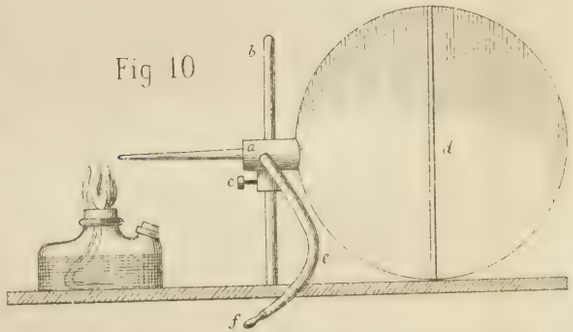


Fig. 11

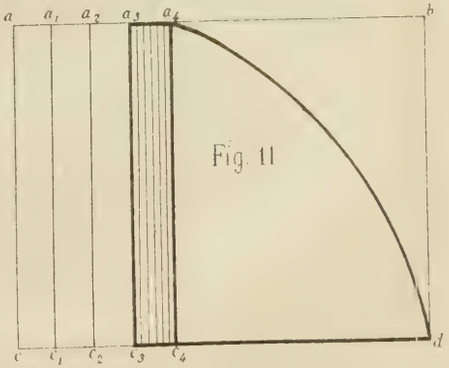


Fig. 12

Fig. 13

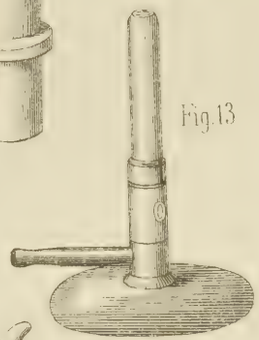


Fig. 14

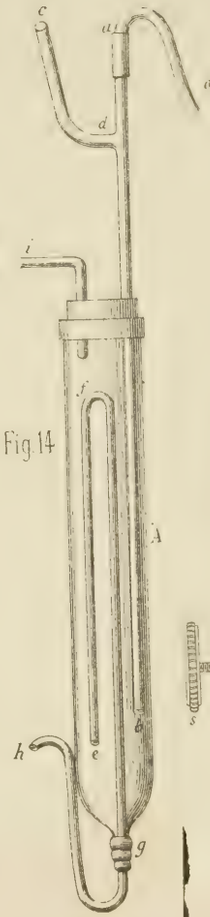


Fig. 15

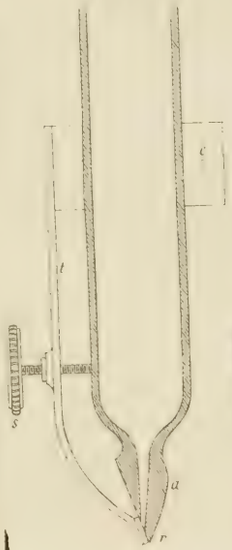
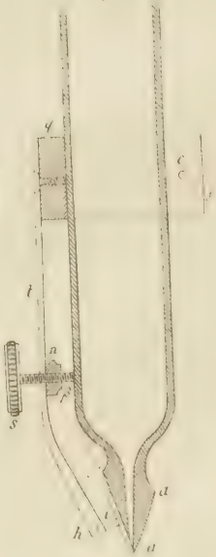


Fig. 16



Lith. Hermet, 7 pas Dauphine - Paris

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

410e Livraison. FÉVRIER Année 1876

AVIS

L'*Annuaire* complémentaire du *Moniteur scientifique* pour l'année 1875 vient de paraître. Après le travail du docteur Méhu, qui continue dans cette publication le résumé de ce qui a paru d'important en France et à l'étranger sur les sciences pharmaceutiques, résumé qu'il publiait ailleurs depuis 1870 sous le nom d'*Annuaire pharmaceutique*, vient un Mémoire très-remarquable de M. H. Joulie sur l'analyse des phosphates. C'est un travail entièrement neuf sur la méthode citro-uranique destiné à remplacer ses anciens Mémoires publiés dans le *Moniteur scientifique* pendant les années 1872 et 1873.

On sait que la Société des agriculteurs de France vient d'adopter la méthode de M. Joulie pour l'analyse des phosphates, ce qui rend la publication qu'il vient de faire indispensable à ceux de nos abonnés qui s'occupent de cette question.

L'*Annuaire* paru aujourd'hui ne forme pas moins de 575 pages in-18. Son prix est de 2 fr. 50, *franco* par la poste. Dr Q.

SOMMAIRE

Pages

Avis..... 97

Les derniers progrès de l'industrie chimique..... 99

Les progrès réalisés dans la production artificielle du froid et de la glace; par M. le docteur Meidinger, professeur à Carlsruhe..... 99

Chlore, brome, iode, fluor; par M. le docteur Ernst Mylius, de Ludwigshafen (Bade)..... 122

Revue des nouvelles méthodes d'analyse; par M. A. Guerout..... 130

Sur le dosage de l'azote; par M. S.-W. Johnson. — Analyse des mélanges de mono et de bicarbonates; par M. A. Mebus. — Sur une nouvelle méthode de dosage volumétrique de l'argent; par M. J. Volhard. — Dosage du chlore, du brome et de l'iode dans les composés organiques; par M. E. Kopp. — Recherche de l'essence de térébenthine ou de romarin dans les huiles à graisser les machines; par M. Burstynn. — Dosage de la quantité d'acide contenue dans les huiles grasses; par M. Burstynn. — Dosage volumétrique de l'orcine; par M. S. Reymann. — Moyen de déceler la présence de l'acide picrique dans la bière; par le docteur H. Brunner..... 130

Ferments et fermentations; par M. Ch. Blondeau..... 137

De la fermentation alcoolique (suite)..... 137

Histoire de la fabrication du rouge turc ou d'Andrinople; par M. T. Chateau..... 152

Pages.

Académie des sciences..... 171

Séance du 20 décembre. — Théorèmes de M. Chasles. — Remarques critiques sur les théories de la formation des matières saccharoïdes dans les végétaux, et en particulier dans les betteraves; par M. C. Bernard. — Réponse de M. Duchartre, qui fait intervenir à ce sujet M. Boussingault. — Les moines ne sont pas des raisons. — Un chanoine mis à l'index. — Qui a dénoncé l'abbé Moigno au Pape? — M. Blanchard *aplati* avec ses insectes, par M. Dumas. — Mission de l'île Campbell; sur la chloruration de l'eau de mer; par M. Bouquet de la Grye. — Nouvelles recherches sur le magnétisme intérieur des aimants; par MM. Trève et Durassier. — Recherches sur l'*Eucalyptus globulus*; par M. F.-A. de Hartzen. — Action des sels minéraux sur la cristallisation du sucre et détermination de leur coefficient; par P. Lagrange. — Sur les échanges d'ammoniaque entre les eaux naturelles et l'atmosphère; par M. Th. Schlæsing. — Sur le noir d'aniline par électrolyse; par M. Rosensthiel. — Sur un borure de manganèse cristallisé, etc.; par MM. Troost et P. Hautefeuille. — Sur un nouveau mode de production de l'acide trichloracétique; par M. A. Clermont, etc... 171

Séance du 27 décembre. — Séance publique annuelle. — Discours de M. Fremy. — Distribution des prix pour l'année 1875..... 174

Séance du 3 janvier 1876. — Élection d'un vice-président pour l'année 1876. M. Péligot est nommé à la quasi-unanimité. — Compte-rendu fait par le président sortant des publications de l'Académie et de l'état de l'Académie au 1er janvier 1876. Nouveau mémoire de M. Berthelot. — Nouvel hydrate cristallisé d'acide chlorhydrique et mélanges réfrigérants obtenus avec cet acide; par MM. Isidore Pierre et Ed. Puchot. — Beaucoup de présentation de Mémoires que nous ne ferons que citer. — Sur l'assimilabilité des phosphates fossiles et sur le danger de l'emploi exclusif des engrais azotés; par M. A. Roussille. — Sur la préparation de l'acide bromhydrique gazeux; par M. A. Bertrand. — Études pratiques sur l'urine normale des nouveau-nés; applicables à la physiologie; par MM. Parot et A. Robin..... 183

Séance du 10 janvier. — M. Mouchez annonce son départ pour la côte septentrionale d'Afrique et demande si l'Académie a des instructions à lui donner. — Critique expérimentale sur la formation de la matière sucrée dans les animaux; par M. Cl. Bernard. — Des causes d'insuccès dans la recherche des minimes quantités d'iode; par M. Chatin. — M. P. Thenard fait un éreintement de première classe à l'ozone, etc., etc..... 188

Séance du 17 janvier. — Élection de M. Nordenskiold comme correspondant dans la section de navigation. — Réclamation de MM. Trève et Durassier contre M. Jamin. — Deuxième Note sur la synthèse du noir d'aniline; par M. Coquillion, etc., etc.... 190

La médaille Copley décernée à M. W. Hofmann..... 191

Note sur les composés explosifs; par MM. Champion et Pellet..... 193

Dosage de la vanilline..... 196

Sur la formation de l'ozone dans les huiles essentielles (3e partie); par M. Charles Kingzett..... 197

Comptes-rendus des progrès chimiques; par M. Alfred Naquet..... 201

Sur la formation du sucre dans les fruits; par M. Mercadante. — Du principe de la porosité des corps à la surface terrestre comme base de la chimie agraire; par M. Giordano. — Action du chlorure d'acétylène sur l'acide santonique et sur la santonine; par M. F. Sestini. — Action de la chaleur sur l'aldéhyde ordinaire; par M. Berthelot..... 201

Librairie Reinwald et Comp., rue des Saints-Pères, n° 15.

Bibliothèque des sciences contemporaines.

Le premier volume vient de paraître à la librairie Reinwald. Il contient la *Biologie*, par le docteur Letourneau, et compte 566 pages avec 112 gravures sur bois intercalées dans le texte. Les deux volumes suivants contiendront la *Linguistique*, par H.-A. Hovelacque, et l'*Anthropologie*, par le docteur P. Topinard. Le prix réduit de ces volumes de la *Bibliothèque* les met à la portée de tous ceux qui s'intéressent aux progrès de l'instruction scientifique.

LES DERNIERS PROGRÈS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. Hofmann.)

Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, janvier, p. 28.

Les progrès réalisés dans la production artificielle du froid et de la glace.

Par M. le docteur Meidinger, professeur à Carlsruhe (Bade).

Le froid, emmagasiné sous forme de glace, acquiert chaque jour une importance plus grande par ses applications industrielles et ménagères. La brasserie suivant le mode bavarois, la préparation de la bière forte, qui, chez nous en Allemagne, du moins, a remplacé presque toutes les autres bières, ont besoin d'une température voisine de zéro, qui ne peut être produite qu'avec de la glace. Le confiseur n'a pas d'autre moyen que la glace pour se procurer une température de — 12 à — 18 degrés, nécessaire à la préparation de ses sorbets. Le médecin, dans des cas nombreux, emploie la glace comme unique moyen de thérapeutique à l'extérieur ou à l'intérieur. Le marchand de comestibles, le restaurateur, ne peuvent presque plus subsister aujourd'hui sans ce précieux moyen de conservation.

Dans la vie domestique, des grandes villes, du moins, où l'on se la procure facilement et à bon marché, l'usage de la glace s'est introduit également, et, pour ceux qui en ont acquis l'habitude, elle est devenue un ingrédient indispensable pour conserver les aliments et pour rafraîchir les boissons dans la saison chaude. Enfin, l'industrie chimique fait un usage considérable et multiple de la glace pour ses préparations.

En raison de cette consommation, nous voyons augmenter de plus en plus les quantités de glace mises en dépôt chaque hiver. Un commerce sur une échelle considérable s'est établi pour transporter la glace des pays du Nord vers les contrées plus rapprochées de l'équateur. Dans l'Amérique du Nord, notamment, ce commerce atteint des proportions considérables. De cette région, la glace est expédiée sur navires en quantités énormes dans l'Amérique centrale et méridionale, dans les Indes orientales et occidentales. La Norvège participant aussi à cette industrie maritime, envoie de la glace en Angleterre et dans les ports allemands de la mer du Nord.

Dans certains hivers modérés, comme ceux de 1862-63 et de 1872-73, nous avons vu se diriger vers ce point de longues lignées de bateaux qui descendaient le Rhin chargés de la glace des Alpes.

Cette matière, devenue si indispensable, la science enseigne à la produire artificiellement. Les premiers essais de sa préparation en grand datent d'une cinquantaine d'années environ. Depuis cette époque, la fabrication artificielle de la glace a pris un développement extraordinaire.

Même dans les pays, comme l'Allemagne, par exemple, où un hiver généralement rigoureux permet de faire provision de quantités suffisantes de glace, on a, dans beaucoup de circonstances, trouvé avantageux de construire des appareils spéciaux pour produire artificiellement soit de la glace, soit du froid en général. Dans plusieurs endroits, on voit des usines entières mises en activité par la commande de ces appareils. En 1873, année dont l'hiver était très-doux, les demandes de machines à glace étaient si nombreuses que les fabriques alors existantes ne purent y suffire.

C'est à l'Exposition de Londres, en 1860, que se produisirent pour la première fois les machines à glace par l'emploi de l'éther et de l'ammoniaque. Un troisième système est venu ensuite s'y ajouter, dans lequel l'air est employé à cet effet ; mais cette dernière invention est restée à l'état de projet, par suite des difficultés que rencontre son exécution pratique.

Le principe des deux machines a été bien étudié et on connaît exactement tout ce qui est

relatif à leur rendement, à leurs avantages relatifs, etc. Beaucoup d'autres projets ont été mis en avant, indiquant la fabrication de la glace avec diverses substances, mais ils n'ont pas encore abouti à des résultats pratiques.

Dans ce qui suit, nous allons faire l'histoire des développements que cette question, envisagée sous toutes ses faces, a reçus jusqu'à ce jour.

La physique enseigne trois procédés par lesquels on peut produire un abaissement de température, et, par suite, congeler de l'eau si cet abaissement de température atteint un degré suffisant. Ces procédés sont : la dissolution ou liquéfaction des solides (sels), l'évaporation spontanée des liquides (vaporisation), et l'expansion ou dilatation des corps gazeux.

Chacun de ces moyens a reçu des applications dans la pratique. Le premier, la dissolution, est employé lorsqu'il s'agit de refroidir des masses peu considérables, et qu'il n'est pas besoin d'une action réfrigérante continue. L'évaporation et l'expansion, au contraire, servent dans la fabrication de la glace proprement dite, qui s'opère dans des appareils d'une construction plus compliquée et fonctionnant d'une manière continue.

FROID PAR DISSOLUTION

Pour qu'un corps passe de l'état solide à l'état liquide, il est nécessaire qu'une certaine quantité de chaleur, qui peut être plus ou moins grande, soit dépensée à cet effet. Si la liquéfaction a lieu sans l'intervention d'une chaleur extérieure artificielle, c'est celle du corps lui-même et du milieu ambiant qui est utilisée pour ce changement d'état, et la liquéfaction a pour conséquence un abaissement de température. C'est ce que l'on observe toujours dans la dissolution d'un sel. Dans certains cas, la température peut descendre beaucoup au-dessous de zéro; on peut alors utiliser le phénomène à congeler de l'eau.

On appelle *mélange réfrigérant* tout mélange de substances dont la dissolution produit un abaissement de température dans sa propre masse. Un grand nombre de mélanges réfrigérants ont été décrits il y a déjà longtemps et sont indiqués dans tous les traités de physique.

Le plus connu et le plus fréquemment employé dans l'industrie et dans les ménages est fait avec de la glace, et se compose de :

Glace.....	3 parties.
Sel marin.....	1 —

Les deux substances se dissolvent mutuellement et font descendre la température à — 21 degrés. C'est le point de congélation de la solution de sel marin saturée.

Il suffit qu'une partie du mélange soit fondue pour que ce froid intense se produise dans toute la masse, et ce n'est que lorsque de la chaleur extérieure y pénètre, que la fusion du reste peut continuer tout en se maintenant à la température de 21 degrés, que l'on peut ainsi faire durer jusqu'à ce que toute la glace se soit fondue dans le sel. Cependant, pour que la fusion complète puisse s'opérer, il est nécessaire de remuer continuellement le mélange.

Ce mélange de sel et de glace est employé à faire des sorbets, pour lesquels on a besoin d'une température de — 12 degrés. Comme c'est de l'eau qu'on congèle ici principalement, car la chaleur spécifique ou latente des ingrédients qu'on ajoute peut être négligée, il est facile de calculer le poids de glace que donnerait une quantité de mélange réfrigérant déterminée.

L'appareil des confiseurs consiste en un pot de zinc destiné à recevoir les crèmes ou les sirops, et placé dans un vase de bois ou de cuivre étamé. Les deux vases laissent entre eux un intervalle que l'on remplit avec de la glace et du sel. Il faut remuer continuellement le mélange afin d'amener fréquemment les deux matières en contact; sans cette précaution, le sel, après avoir formé un peu de solution, tombe au fond et cesse de réagir sur la glace.

Depuis une trentaine d'années, on voit circuler dans le commerce de petits appareils à glace pour l'usage des particuliers. Ces appareils viennent de Paris; leur disposition est la suivante :

Un vase en fer-blanc de forme cylindrique, et à double paroi, porte au milieu de son enveloppe extérieure deux manches reposant sur deux appuis qui eux-mêmes sont fixés à une planchette de bois; l'un des manches se continue par une manivelle au moyen de laquelle on

imprime un mouvement de rotation au cylindre. Celui-ci est fermé, à ses deux extrémités, par des surfaces planes : ce sont des disques de bois adaptés par une fermeture spéciale qui est rendue hermétique au moyen d'anneaux de caoutchouc interposés. L'espace laissé entre les deux cylindres est comblé avec un corps mauvais conducteur de la chaleur. Dans l'intérieur de ce vase est placé un cône en fer-blanc destiné à recevoir le sirop; l'intervalle circulaire laissé entre les deux vases, et accessible du côté opposé à l'ouverture du cône, est rempli de sel et de glace. Les deux couvercles étant posés, on fait tourner l'appareil pendant cinq minutes, au bout desquelles on ôte le couvercle qui correspond à l'ouverture du cône, et, avec une spatule, on détache des parois de ce vase la partie de sirop qui s'y est solidifiée pour la mélanger intimement avec la partie centrale, le tout prend alors la consistance du beurre.

On referme l'appareil, on le fait tourner une seconde fois pendant cinq minutes, puis on ouvre, on remue le sirop, on ferme de nouveau, et l'on répète une troisième fois les mêmes opérations. Au bout d'un quart d'heure tout le sirop est congelé.

Cet appareil fonctionne d'une manière très-satisfaisante, mais sa manipulation est compliquée et il est en outre assez cher.

L'auteur du présent travail a construit un appareil plus simple, dont le principe repose sur ce fait révélé par l'expérience qu'une *solution* de sel marin, même à une température inférieure à zéro, peut aussi opérer la fusion de la glace, et que, si elle est suffisamment concentrée, le froid produit par cette fusion est égal à celui qu'on obtient avec un mélange de glace et de sel solide.

L'appareil en question se compose des trois parties suivantes : un cylindre à double paroi, ouvert à son extrémité supérieure; dans son intérieur, un vase conique en fer-blanc d'un diamètre environ moitié moindre et descendant très-près du fond ; enfin, un troisième vase, percé de trous et conformé de manière à pouvoir se placer entre les deux vases précédents ; il ne descend que jusqu'à la moitié de leur hauteur. Il porte un plateau qui repose sur le vase cylindrique qu'il ferme hermétiquement, tandis que le cône lui-même peut rester ouvert. On met de la glace pilée dans le vase cylindrique que l'on remplit jusqu'à demi-hauteur, puis on y verse une solution saturée de sel, on met en place le vase criblé qui contient du sel solide, puis le cône avec le sirop dont la paroi est jusqu'au bord en contact avec le mélange réfrigérant.

La glace fond dans la solution, mais, à mesure que celle-ci devient plus aqueuse, elle dissout une certaine quantité de sel dans le vase criblé, et se maintient ainsi constamment à l'état de saturation, ce qui rend son action sur la glace également constante.

L'abaissement de température est uniforme dans tout l'appareil; le mélange n'est pas remué mécaniquement. L'agitation indispensable du sirop a lieu à des intervalles de cinq à cinq minutes sans qu'il soit nécessaire de déranger l'appareil.

Cet appareil se construit chez C. Reutenmuller et Comp. à Bretten; il a la forme d'un élégant vase de table. Depuis quelque temps on en fait un assez grand usage dans la parfumerie pour isoler les huiles grasses de l'esprit de vin.

On a, dans ces dernières années, étudié un grand nombre de mélanges réfrigérants dans lesquels l'abaissement de la température est produit par la dissolution de sels dans des liquides; c'est l'apparition dans le commerce des petits appareils à glace fondés sur ce principe qui a été l'occasion de cette recherche.

L'auteur, d'après ses expériences personnelles, a construit un tableau contenant les résultats obtenus; nous en extrayons ici ceux qui sont relatifs aux mélanges les plus importants (Voir à ce sujet le Mémoire de M. Isidore Pierre, page 184.)

Les mélanges salins produisent un abaissement de température beaucoup plus considérable que les sels isolés, parce qu'à l'état de mélange les sels se dissolvent dans une quantité d'eau moindre:

1 partie de chlorhydrate d'ammoniaque se dissout dans 3 parties d'eau et abaisse la température de 19 degrés. L'azotate d'ammoniaque est soluble dans 6 parties d'eau et abaisse la température de 11 degrés. On voit que la différence est grande avec les deux derniers mélanges du tableau qui sont également des solutions saturées; ceux-ci, comparés entre eux, présentent aussi une différence remarquable.

Les trois dernières colonnes verticales du tableau suivant donnent la quantité et le prix en gros et en détail des matériaux nécessaires pour transformer en glace 1 kilogramme d'eau, en employant le mélange glace et sel. Avec les autres, on n'obtient que 1/2 kilogramme pour les mêmes dépenses. Le mélange de glace et de sel est donc de beaucoup plus efficace et plus économique, quand il ne s'agit de l'employer qu'une seule fois. Le mélange. sulfate de soude et acide chlorhydrique, ne peut pas non plus être régénéré, et il en est presque de même du dernier mélange à cause de la cristallisation du sel de Glauber. Mais ces deux mélanges sont encore relativement bon marché. Celui de sulfate et de chlorhydrate

MÉLANGE	ABAISSEMENT DE TEMPÉRATURE	CHALEUR SPÉCIFIQUE DU MÉLANGE	DENSITÉ DE LA SOLUTION	UNITÉS DE CHALEUR PERDUE		A EMPLOYER POUR 120 CALORIES		
				1 KILOGRAMME DE SOLUTION	1 LITRE DE SOLUTION	SEL EN KILOGRAMMES	EAU EN KILOGRAMMES	COUT EN MARCS (2)
1 partie sel, 3 parties glace.	21° (1)	0.83	1.18	125	100	0.5	1.5	0.34 à 0.12
3 parties sulfate de soude cristallisé, 2 parties acide chlorhydrique concentré.....	37°	0.74	1.31	55	74	2.7	1.8	1.0 à 0.6
1 partie chlorhydrate d'ammoniaque, 2 parties azotate d'ammoniaque, 3 parties eau	30°	0.70	1.20	42	51	3	3	7.6 à 6.8
3 parties chlorhydrate d'ammoniaque, 2 parties azotate d'ammoniaque, 10 parties eau.....	26°	0.76	1.15	40	46	2.1	4.2	2.6 à 2.2
3 parties chlorhydrate d'ammoniaque, 2 parties nitre, 4 parties sulfate de soude cristallisé, 9 parties eau...	32°	0.72	1.22	50	61	2.5	2.5	1.8 à 1.6

(1) Le chiffre 21, pour le mélange sel et glace, est plus important qu'il ne le paraît ; c'est qu'il indique la température au-dessous de zéro, et cette température reste constante jusqu'à la fusion complète de tout le mélange. En comparaison avec les autres mélanges, ce chiffre équivaut à 81°.5, somme de la chaleur latente de la glace, 79, et de celle du sel, 2.5. Et cette température serait observée en réalité si la solution concentrée de sel marin n'avait pas de point de congélation. Alors, toute la masse se glace et ce sel fondrait tout d'un coup.

(2) Le marc vaut 1 fr. 25.

d'ammoniaque, dont la régénération complète peut être obtenue par évaporation, est au contraire très-coûteux, au point que s'il s'agit de ne l'employer qu'une fois il est tout à fait impraticable. Ce mélange a servi dans un appareil de S. Charles que l'on a vu pour la première fois à l'Exposition de Paris, en 1867.

Il consiste en un petit tonneau en bois, dont le couvercle est percé d'un trou. Le vase qu'on y enferme, et qui contient la substance à congeler, est en étain et porte quelques ailes d'hélices disposées de manière à mêler intimement l'eau et le sel lorsque ce vase interne est mis en mouvement. Ce mouvement est produit au moyen d'une petite roue que supporte le couvercle de ce vase.

Un autre appareil du même genre est celui de Toselli et Comp., à Paris, désigné sous le nom de GLACIÈRE ITALIENNE ROULANTE. Il se compose d'une longue boîte en fer-blanc, dans laquelle entre un tuyau légèrement conique du même métal. Les deux vases sont reliés hermétiquement par leur bord, mais l'intérieur, qui contient le sirop, se ferme séparément et indépendamment de l'autre. Les deux vases laissent entre eux un intervalle pour le mélange réfrigérant. L'appareil ayant été chargé, on l'enveloppe dans du drap et on le roule sur la

table. Quant à l'effet, cet appareil est identique au précédent, mais il est moins commode à manier.

Tous ces engins pour congeler l'eau n'ont pu recevoir une bien grande extension dans la pratique, surtout dans les localités où l'on peut facilement se procurer de la glace. En effet, il faut opérer sur de grandes quantités pour arriver à de petits résultats (4 kilogrammes de sels donnent près de 1 kilogramme de sorbet, moins ferme que celui qu'on obtient avec un mélange de sel et de glace, ou bien $0^k.5$ de glace à rafraîchir). Et, si l'on n'a pas à sa disposition de l'eau de puits ou une cave bien fraîche, le résultat de l'opération est toujours incertain et le travail devient double, car il faut d'abord se préparer de l'eau froide. Pour régénérer ces sels, il faut soumettre à l'évaporation, ce qui est une opération qui n'a pas son analogue parmi les travaux de cuisine, et qui, en outre, demande une certaine habileté. En un mot, avec cet appareil, la régénération des sels s'obtient presque sans frais, mais les manipulations sont trop difficiles pour un travail domestique.

Voyons maintenant si le procédé par la dissolution des sels dans les liquides pourrait s'appliquer à la fabrication de la glace sur une grande échelle. Les chiffres de notre tableau vont nous renseigner à cet égard.

Pour former 1 kilogramme de glace avec de l'eau dont la température, en moyenne, dans nos pays, est de 12 degrés, il faudrait, en tenant compte des pertes, dépenser environ 120 calories. 3 kilogrammes de mélange azotate et chlorhydrate d'ammoniaque donnent bien cette quantité, mais de ce mélange la moitié seulement ou à très-peu près parvient au-dessous de zéro, car ces substances doivent être considérées aussi comme ayant en moyenne une température initiale d'au moins 12 degrés. Seulement on pourrait tirer profit du froid que retient encore le mélange après la fusion, et lorsqu'il est devenu hors de service, pour opérer la congélation; on pourrait l'utiliser notamment à refroidir de nouvelles quantités d'eau devant servir à une opération suivante. Il faut donc, disons-nous, 3 kilogrammes d'eau pour 1 kilogramme de glace, et, pour régénérer le sel, ces 3 kilogrammes d'eau doivent être évaporés dans la chaudière au moyen de chaleur artificielle.

Or, 1 kilogramme de charbon brûlé sous la chaudière donne 6 kilogrammes de vapeur ou un peu plus. Il en résulte qu'avec 1 kilogramme de charbon on ne peut préparer que 2 kilogrammes de glace ; on fait ici complétement abstraction de la force mécanique à dépenser pour le transport de quantités d'eau si considérables.

Ce résultat est très-défavorable, car, avec les autres appareils à glace, le rendement est beaucoup plus important ; avec l'appareil par l'ammoniaque, il est quatre ou cinq fois plus grand.

Pour ces motifs, on n'a encore construit aucun de ces appareils pour la fabrication industrielle, bien que, quant à la simplicité de la forme, ils auraient l'avantage sur les autres. Et on ne peut guère s'attendre à ce que les circonstances leur deviennent plus favorables; en effet, il faudrait pour cela trouver des sels dont la dissolution produisît un abaissement de température plusieurs fois supérieur à celui que l'on obtient avec les autres mélanges; mais cela n'est pas probable, après que tous les sels connus ont été étudiés à ce point de vue.

Si le sel marin était d'un prix tel qu'il serait important de pouvoir le régénérer, même en évaporant la dissolution du mélange de sel et de glace, on n'obtiendrait avec 1 kilogramme de charbon qu'une quantité de sel pour faire 4 kilogrammes de glace.

La cause intime de ce faible résultat, c'est que la restitution du sel est subordonnée à un changement dans la cohésion (vaporisation) qui nécessite une dépense de chaleur considérable et qui est toujours plusieurs fois supérieure à la chaleur latente de fusion. La production d'une unité de chaleur négative exige 8 unités de chaleur positive pour le mélange sel et glace (en admettant la régénération du sel), et 16 unités positives pour celui d'azotate et de chlorhydrate d'ammoniaque.

Ajoutons, en terminant, qu'en 1869 Rudorff a fait une recherche sur l'abaissement de la température produit par la dissolution des sels pris isolément; le tableau qui accompagne son étude contient 20 sels, dont nous en relevons deux qui jusque-là n'avaient pas encore été étudiés, et dont le pouvoir frigorifique est le plus grand: ce sont le sulfocyanure d'ammonium et le sulfocyanure de potassium. 105 parties du premier sont solubles dans 100 parties d'eau

et font descendre la température de 31°.2 ; 130 parties du second se dissolvent dans 100 parties d'eau, et l'abaissement de température atteint jusqu'à 34°.5.

FROID PAR ÉVAPORATION SPONTANÉE

Les liquides capables de se transformer en vapeur ont besoin, pour opérer cette transformation, d'une quantité de chaleur considérable (chaleur de vaporisation), laquelle est nécessaire pour les maintenir à l'état gazeux. La chaleur de vaporisation n'est pas indiquée par le thermomètre, et, pour cette raison, elle est souvent désignée sous le nom de chaleur *latente* ou *liée*, par opposition à la chaleur *libre* qui agit sur le thermomètre, et de laquelle dépend la *température*.

La chaleur latente des différents liquides est d'ailleurs très-inégale. Ainsi celle de l'eau s'évaporant à 34 degrés est de 583 calories; celle de l'éther, à la même température (qui est son point d'ébullition), est de 90 calories seulement.

Lorsqu'un liquide s'évapore, il pourvoit d'abord à la chaleur nécessaire pour accomplir ce phénomène aux dépens de sa chaleur libre; il en résulte un abaissement de sa température. Mais lorsque la température d'un corps est plus basse que celle des corps environnants, ceux-ci lui cèdent la chaleur, et cela avec d'autant plus d'énergie que la différence de température est plus considérable ; en vertu de ce fait, le refroidissement d'un liquide, par suite de son évaporation, ne saurait être illimitée ; car, lorsqu'il atteint un certain degré, la chaleur extérieure afflue dans le corps et lui restitue ce qu'il a perdu de chaleur libre.

Le moment de ce refroidissement maximum, ainsi que son degré, dépend plus ou moins des influences extérieures. Cependant, ce moment est dans tous les cas hâté en vertu de ce fait qu'à mesure que la température d'évaporisation s'abaisse, la tension de la vapeur, et, par suite, sa densité et sa quantité diminuent.

Ainsi l'espace de 1 mètre cube qui, à 34 degrés, peut être rempli par 37^{gr}.35 de vapeur d'eau n'en peut contenir à 0 degré que 4^{gr}.76, et à —10 degrés que 2^{gr}.29 seulement. Donc à — 10 degrés l'évaporation sera évidemment plus lente qu'à 34 degrés, et l'influence de la chaleur extérieure se fera beaucoup plus sentir.

Il en est de même des liquides autres que l'eau ; en général, cependant, l'évaporation est d'autant plus rapide qu'à une température d'évaporation donnée le liquide a un maximum de tension plus élevé, ou, ce qui revient au même, une température d'ébullition plus basse.

Ainsi, lorsque l'éther s'évapore spontanément dans un espace de 1 mètre cube, il produit à 34 degrés 35,750 grammes de vapeur, à 0 degré 1,515 grammes, à —10 degrés 654 grammes, tandis que l'eau ne donne plus, à cette dernière température, que 2^{gr}.29 de vapeur.

La chaleur latente, beaucoup plus faible, de l'éther se trouve plus que compensée par le poids très-supérieur de la masse évaporée dans des conditions égales. — Cela explique le froid intense produit par l'évaporation de l'éther.

L'acide sulfurique et l'ammoniaque liquides, dont les points d'ébullition sont respectivement — 10 degrés et —30 degrés, se comportent, sous ce rapport, d'une manière encore plus remarquable.

L'intensité du refroidissement du liquide est notablement augmentée lorsqu'on en empêche, autant que faire se peut, l'accès de la chaleur extérieure. On y arrive, comme on sait, par l'emploi d'enveloppes formées de corps mauvais conducteurs, et en écartant toute cause qui tend à ralentir l'évaporation.

L'une des mesures à prendre dans ce but, c'est de supprimer la pression atmosphérique. Celle-ci, en effet, est un obstacle mécanique sinon à la formation de la vapeur, du moins à son expansion rapide. C'est ainsi qu'un espace, qui demanderait plus de cinq minutes pour être rempli par une vapeur, en est presque instantanément saturé lorsqu'on le soustrait à la pression de l'air.

Cependant la seule suppression de l'air serait une précaution insuffisante; il faut surtout éloigner les vapeurs du liquide à mesure qu'elles se produisent, car, dès que l'espace en est saturé, elles arrêtent l'évaporation. Il n'est besoin de chasser l'air qu'une fois, les vapeurs, au contraire, doivent être évacuées continuellement. Dans la construction d'une machine à glace, il faut donc tenir compte de cette circonstance.

L'évacuation continue des vapeurs, dans le but d'obtenir un vide aussi parfait que possible, peut être réalisée de deux manières différentes : par l'action mécanique d'une pompe à air, ou bien par le procédé physico-chimique de la dissolution, si les vapeurs sont solubles dans l'eau. Mais comme les liquides qui peuvent être employés ici ont une grande valeur, il faut, dans la fabrication de la glace en grand, se préoccuper d'un moyen de pouvoir liquéfier les vapeurs entraînées au dehors et les faire servir de nouveau à l'évaporation.

Cette régénération du liquide évaporé peut également s'obtenir par deux moyens différents : on peut comprimer la vapeur à l'aide de la pompe à air, et ensuite la refroidir lorsqu'elle est condensée et échauffée ; on peut aussi, en chauffant dans la chaudière, chasser les vapeurs de l'eau dans laquelle elles ont été dissoutes et les diriger dans un appareil réfrigérant pour les liquéfier.

Suivant qu'elles sont construites sur l'un ou l'autre de ces deux principes, les machines ont une forme et une action différentes. Au point de vue de la régénération du liquide, on peut les diviser en mécaniques et caloriques.

La machine qui emploie l'éther et celle qui agit par l'ammoniaque sont jusqu'à présent les seuls représentants de ces deux systèmes : c'est parce que ces matières sont faciles à obtenir et d'un prix modéré.

La machine avec emploi d'éther est disposée de la manière suivante : une pompe à air, mise en mouvement par un moteur particulier (ordinairement par une machine à vapeur), aspire d'une manière continue la vapeur d'éther qui se dégage dans un vase rempli d'éther liquide ; pendant le retour du piston, la vapeur est comprimée et chassée dans un serpentin refroidi dans de l'eau. A mesure que la vapeur, échauffée par la compression, se refroidit dans ce tube, elle se condense, et le liquide se rassemble dans un vase auquel la pression de la vapeur condensée le force à retourner de nouveau dans le vase à éther ; et le même jeu recommence.

Le principe de la machine par l'éther fut breveté en Angleterre, dès 1834, par Jac. Perkins, à Londres.

Son appareil est pourvu de tous les organes nécessaires pour un fonctionnement continu : évaporateur, pompe à air, condenseur à serpentin.

L'évaporateur est une sorte de chaudière formée de deux segments de sphère et entourée d'eau de toutes parts. Cette disposition n'est pas très-heureuse, et là est peut-être la raison du peu de succès qu'a obtenu cet appareil dont on n'a plus entendu parler ; mais peut-être aussi l'époque n'était-elle pas encore préparée pour son adoption, l'usage de la glace n'ayant pas encore été alors assez développé pour que sa fabrication pût devenir une entreprise industrielle.

La machine à glace par l'éther, qui suivit de plus près la précédente, est celle de John Harrison de Geelong, à Victoria, brevetée en 1856. En 1857, l'inventeur prit un brevet de perfectionnement, et, d'après celui-ci, la machine est conformée de la manière suivante :

L'évaporateur a la forme d'une chaudière tubulaire horizontale, renfermant un grand nombre de tubes étroits. Les tubes sont traversés par un courant continu de solution de sel marin qui y pénètre par en haut, lancé par une pompe, et se dirige en bas par un trajet en zig-zag, trajet et direction que lui fait prendre la conformation des tubes, lesquels se composent de trois portions constituant une ligne brisée dirigée de haut en bas. L'éther liquide sortant du condenseur pénètre par en haut dans la chaudière, en dehors des tubes ; la solution saline s'écoule de la chaudière dans une longue caisse dans laquelle sont suspendus les vases avec l'eau à congeler. De cette caisse, qu'elle traverse, la solution saline est versée dans la chaudière par le jeu de la pompe.

Cette disposition est très-rationnelle. Dans la description qu'il en donne, Harrison dit qu'il a pu, avec cette machine, abaisser la température jusqu'à —29 degrés ; au point de vue économique, cependant, il préfère se borner à —2 degrés ou — 5 degrés. La congélation est alors un peu plus lente, mais la dépense en force mécanique est moindre, et la glace est transparente comme la glace naturelle.

Vers la fin de 1859, Lawrence a fondé à Liverpool une fabrique de glace artificielle qu'il vendait $^1/_2$ penny la livre.

Dullo et Gruneberg ont fait des rapports sur cet établissement. Avec une machine à vapeur de 15 chevaux on y produisait, par jour, 40 à 60 quintaux de glace (1).

En 1860, Laboulaye décrivait une machine à glace par l'éther de J. Carré, à Paris (2). L'éther, en s'évaporant, y agissait directement sur l'eau à congeler. Cette machine fut bien vite abandonnée par son auteur dès qu'il eut construit son appareil par l'ammoniaque, dont les effets sont beaucoup plus considérables.

En mars 1862, le docteur Siebe, à Lambeth (Londres), fit breveter pour l'Angleterre une machine à glace perfectionnée. La disposition générale est la même que dans celle de Harrison. Cependant la chaudière, au lieu d'être horizontale, est verticale. Deux autres changements y sont relatifs à la pompe à air et au réfrigérant; mais ils n'affectent en rien le principe. Les boîtes dans lesquelles se forme la glace sont disposées de telle sorte que lorsque celle qui est la plus rapprochée du courant salin, et dont l'eau, pour cette raison, se congèle la première, est retirée, toute la série des boîtes s'avance, et l'on peut à la dernière place remettre la boîte enlevée et qu'on a de nouveau remplie d'eau.

La machine de Siebe parut à l'Exposition de Londres, en 1862. Schmidt a donné une description, avec dessin, de l'exemplaire déposé (3). On y fait remarquer qu'une pareille machine, appartenant à Siebe, produit avec un moteur de 24 chevaux 5 tonnes de glace en vingt-quatre heures. Cela ferait, dans les cas favorables, 4 kilogrammes de glace par 1 kilogramme de charbon.

Pour la forme de l'évaporateur on est de nouveau revenu, dans cette machine, à la chaudière avec tubes horizontaux. Les frais de fabrication seraient de 1 mètre $^1|_2$ (1 fr. 40 environ) par quintal de glace (4).

L'*Ingeneer* (5) a donné des renseignements complémentaires sur la machine de Siebe. D'après l'article de ce journal, une semblable machine fonctionnerait dans la brasserie Trumman, à Londres, et produirait 6 tonnes de glace en vingt-quatre heures avec une machine de 15 chevaux. Avec 1 quintal de charbon on préparerait 4 kilogrammmes $^1|_2$ de glace. La solution de sel marin aurait une température de —8 degrés à —12 degrés.

En 1870 parut un dernier travail de la machine de Siebe. Il y est question d'un petit appareil nouveau qui, à l'aide d'une machine à vapeur consommant 5 à 6 livres de charbon par heure, aurait produit 12k5 à 15 hilogrammes par heure également, ce qui fait 8 kilogrammes de glace par 1 kilogramme de charbon.

Dans les autres pays aucun constructeur n'a rien publié sur la machine à glace par l'emploi de l'éther. Nous ne sachions pas qu'elle ait été employée en Allemagne. A l'Exposition universelle de Vienne, elle a été représentée par un spécimen (de Siebe et Gorman à Londres).

A l'Exposition de brasserie de Haguenau, en l'automne de 1874, une machine de ce genre a été exposée par Jolley et Comp., à Bruxelles, Londres et New-York. D'après les prospectus de ces messieurs, 49 de ces machines avaient été vendues à différentes maisons dont quelques-unes en ont pris plusieurs. Les acheteurs cependant résident principalement en Angleterre; aucun n'est mentionné sur le continent. 12 machines ont été vendues hors de l'Europe. Parmi les acheteurs anglais figurent 11 brasseurs et 8 vendeurs de glace.

Les machines sont construites en douze grandeurs différentes, produisant de 127 à 10,150 kilogrammes en vingt-quatre heures. Le coût de la glace, par 100 kilogrammes, varie suivant les dimensions de la machine, de 7 à 8 fr.

L'éther est un liquide qui, à la pression atmosphérique, bout à 35 degrés. Lorsque la pression change, elle conserve avec la température d'ébullition de l'éther les rapports suivants :

Température.	— 20	0	+ 20	40	60	90	120 degrés.
Pression.....	0.09	0.24	0.6	1.2	2.3	5	10 atmosphères.

(1) *Polytechnisches Centralblatt*, 1863, p. 656.
(2) *Bulletin de la Société d'encouragement*, 1860, p. 129.
(3) *Dingler*, 1863, t. CLXVIII, p. 434.
(4) *Idem*, 1868, t. CLXVII, p. 397.
(5) Novembre 1868, p. 483, et *Dingler*, 1869, t. CXLI, p. 189.

Pour des températures d'évaporation notablement inférieures à 0 degré, la tension de la vapeur d'éther est très-faible, elle peut n'être que d'un dixième d'atmosphère. Il en résulte que, dans ce cas, l'air extérieur exerce une pression considérable sur le vase où le liquide s'évapore et sur la pompe qui doit en extraire la vapeur. Cela rend nécessaire que les jointures de l'appareil soient exécutées avec le plus grand soin et de manière à s'opposer à toute entrée de l'air, dont la moindre trace exercerait une influence nuisible sur le travail de la machine et sur la rapidité de l'évaporation.

Pendant la compression de la vapeur sous le piston de la pompe, la tension s'élève à plusieurs atmosphères, la température aussi s'élève et peut dépasser 60 degrés. Refroidie sous cette pression, la vapeur se condense et se liquéfie.

A cela se bornent les données qu'il nous a été possible de recueillir sur les rapports de température et de pression de la vapeur d'éther dans la chaudière de la machine à glace.

De la chaleur latente de l'éther, qui est de 90 calories, on peut déduire la quantité d'éther qu'il faut évaporer pour obtenir un poids de glace déterminé.

Remplacement de l'éther éthylique par l'éther méthylique. — L'éther méthylique, formé par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool méthylique ou esprit-de-bois, est une combinaison homologue de l'éther éthylique, qui est formé par l'acide sulfurique réagissant sur l'esprit-de-vin; il s'en distingue par une volatilité beaucoup plus grande.

L'éther méthylique est gazeux à la température et à la pression ordinaires, et ne se liquéfie que par un froid intense ou une forte pression. Le liquide bout à — 21 degrés, à la pression atmosphérique.

Tellier, à Paris, a employé ce corps comme générateur de froid dans une machine qui, sous le rapport de la construction, ne diffère pas de celle qui vient d'être décrite (1). La différence dans l'effet est due à la possibilité de produire une température beaucoup plus basse, et à l'existence permanente dans l'intérieur de l'appareil d'un excès de pression par suite de laquelle la vapeur tend à s'échapper au dehors par les jointures de l'appareil et défend ainsi l'entrée de l'air. Les dimensions de la pompe à air peuvent aussi être moindres à cause de la plus grande densité de la vapeur sur laquelle elle agit; les pertes de travail dues au frottement du piston se trouvent ainsi diminuées considérablement.

Si d'ailleurs l'on opère avec des différences de température plus grandes, comme dans la machine par l'éther, le travail moteur à dépenser devient aussi plus grand ; cela résulte de la théorie de la machine pneumatique. Pour des températures égales d'évaporation et de condensation, l'effet utile des deux machines est le même.

Tellier tient toujours en provision de l'éther renfermé dans des vases en fonte pouvant supporter une pression de 10 atmosphères. En ouvrant un robinet, le gaz s'écoule, le liquide se refroidit, et il suffit de placer le vase dans l'eau pour qu'elle se congèle instantanément. L'éther évidemment est perdu; néanmoins, il est des cas où ce procédé peut être employé.

Dans la brasserie de Dœrrendinger, à Haguenau, est installée depuis l'été 1874 une grande machine à glace de Tellier. Elle sert à refroidir la cave. Elle est pourvue d'une disposition spéciale par laquelle une solution concentrée et froide de sel marin coule dans des bassins plats en fer blanc placés au-dessus des tonneaux, très-près de la voûte de la cave. L'air, refroidi au contact de ces surfaces, tombe vers le sol et maintient dans la cave une température basse et assez uniforme. En même temps, la cave est préservée de l'humidité, car celle de l'air se dépose à l'état de glace à la surface extérieure des bassins métalliques. De ces derniers, la solution saline, qui s'y échauffe un peu, est ramenée dans la machine.

Outre les éthers, il existe d'autres substances dont le point d'ébullition est très-bas, et qui pourraient être employées à produire du froid, mais leur effet ne saurait être différent de celui des éthers.

Ainsi, Van der Weyde, à New-York, a remplacé le chymogène, qui est un élément du pétrole naturel se vaporisant entre 0 et 16 degrés, et dont le litre ne coûte, aux Etats-Unis, que 1 fr. 30 environ.

---

(1) *Dingler*, 1872, t. CCIII, p. 191.

Liénard et Hugan, à Paris, paraissent employer le sulfure de carbone.

Nous parlerons plus loin d'un projet (de Mort et Nicolle), qui peut être considéré comme une combinaison du système que je viens de décrire, et de celui dont il va être question; nous en rendrons compte plus loin.

Emploi de l'acide carbonique. — L'acide carbonique a maintes fois été conseillé comme moyen frigorifique. En 1867 un brevet provisoire a été pris pour cette application, mais n'a pas été maintenu.

A priori on ne saurait considérer l'acide carbonique comme un bon moyen de produire du froid. Sans doute il a sur toutes les autres substances employées jusqu'à ce jour l'avantage du bon marché, et il est supérieur aux éthers par son incombustibilité et, par suite, par son innocuité; mais sa pression à l'état liquide est énorme, et par conséquent exige des vases très-résistants et rend difficile d'obtenir des fermetures hermétiques.

La température et la pression de l'acide carbonique liquide se correspondent de la manière suivante :

Température.	— 60	— 30	— 15	— 5	0	+ 10	+ 15	+ 30 degrés.
Pression.....	4.5	16	25	33	38	46	51	73 atmosphères.

La température à laquelle l'acide carbonique se condense dans le réfrigérant ne pouvant être inférieure à +10 degrés, il s'y trouve sous une pression de 46 atmosphères, et l'évaporation aurait lieu à —30 degrés environ, sous une pression de 16 atmosphères. La pompe à compression aurait alors à vaincre une pression de 16 à 46 atmosphères.

A l'exposition de Vienne on voyait une machine fort curieuse par laquelle on essayait d'employer l'acide carbonique à la fois comme force motrice et comme moyen réfrigérant. La machine avait été construite par L. Seyboth; elle était disposée de la manière suivante: l'acide carbonique s'obtenait du carbonate de fer au moyen de l'acide sulfurique. Il se dégageait, dans un espace clos, sous une pression de 4 à 6 atmosphères. Refroidi sur de l'eau de puits, il se rendait dans un expanseur à piston pour y produire du travail comme le fait la vapeur. Par suite de sa forte expansion, il se refroidit considérablement (voyez plus loin): sa température atteint de 20 à 30 degrés au-dessous de zéro, et, au sortir de la machine, il peut être employé à refroidir diverses matières à faire de la glace, etc. On pourrait enfin employer cet acide carbonique à faire de l'eau de Seltz.

La machine placée à l'Exposition produisait comme moteur un travail de 2 chevaux-vapeur. Les frais du gaz seraient entièrement couverts par le sulfate de fer qui se forme. Avec 1 quintal d'acide sulfurique (valeur de 5 florins autrichiens) et 1 quintal de fer spathique (1 florin 50, en tout 6 florins 50) on obtient 240 livres de sulfate de fer (à 3 florins le quintal, ce qui donne 7 florins 20).

L'idée de cette combinaison est certainement très-ingénieuse, et, même dans certains cas, son exécution serait avantageuse; mais il ne saurait avoir d'utilité pratique générale. 1 quintal de fer spathique donne environ 20 kilogrammes d'acide carbonique, qui correspond à 2 mètres cubes, sous une pression de 2 atmosphères. Dilatée à 1 atmosphère, cette quantité de gaz peut théoriquement fournir tout au plus un travail de 170,000 kilogrammètres ou d'un cheval pendant une demi-heure. Par l'expansion, le gaz perd environ 200 calories, et tout au plus la même quantité de chaleur est-elle disponible pour former de la glace; on en obtiendra à peine 2 kilogrammes. Il en résulte que ce procédé exige des quantités énormes de matériaux, au point que le sulfate de fer, qu'on produirait, ne pourrait trouver d'emploi suffisant. Le gaz, qui sort de l'appareil, ne pourrait que par la moitié de sa quantité servir à saturer de l'eau, de sorte qu'il serait préférable de diriger le gaz dans l'eau dès qu'il sort du vase où il se dégage. Nous ne saurions donc prédire à cet appareil un sort favorable. L'emploi de l'acide carbonique serait beaucoup plus rationnel dans un procédé à régénération continue.

Machine avec emploi d'ammoniaque. — A la temperature ordinaire, l'ammoniaque est un gaz. Par la pression, ce gaz peut être condensé en un liquide. La température et la pression de la vapeur de l'ammoniaque liquide sont entre elles dans les rapports suivants :

Température.	+ 40	+ 20	0	— 20	— 30	— 40 degrés.
Pression.....	15.5	8.5	4.4	1.84	1.16	0.7 atmosphères.

Le gaz ammoniac est très-soluble dans l'eau; à 0 degré, elle en dissout jusqu'à 1050 fois son volume ou les 0.875 de son poids; à 20 degrés, elle est saturée par 654 volumes ou les 0.52, c'est-à-dire presque la moitié de son poids. Cette solution constitue l'ammoniaque du commerce.

La dissolution du gaz ammoniac dans l'eau est accompagnée d'un dégagement considérable de calorique qui permet d'évaluer sa chaleur latente à 500 calories, c'est-à-dire qu'elle est presque égale à celle de la vapeur d'eau. En chauffant la solution, tout le gaz peut en être chassé. Il peut l'être aussi par une diminution de pression, et dans ce cas l'eau se refroidit.

En chauffant dans une chaudière close on peut chasser le gaz, même sous une forte pression. Dégagé dans cette circonstance, si on le dirige dans un vase refroidi, il y dépassera bientôt son point de saturation et se condensera en ammoniaque liquide. Qu'on mette maintenant celle-ci en communication avec un récepteur contenant de l'eau, elle s'y précipitera avec violence et s'y dissoudra; l'eau s'échauffera tandis que le liquide caustique qui s'évapore se refroidira nécessairement dans la même mesure; sa température peut descendre jusqu'à — 50 degrés.

C'est sur ces principes qu'est fondé l'ingénieux appareil construit par Ferdinand Carré. Il a reçu deux formes différentes : l'une pour la fabrication de petites quantités, de 1 à 2 kilogrammes; son action est intermittente; sous l'autre forme, l'appareil, fonctionnant d'une manière continue, est destiné à la fabrication sur une grande échelle; de six grandeurs différentes, il fournit de 25 à 200 kilogrammes de glace par heure. (Les fabricants de ces appareils sont Mignon et Rouart, à Paris.)

L'appareil à fonction intermittente est d'une construction très-simple : ce sont deux vases communiquant entre eux par l'intermédiaire d'un tube; le tout est d'un poids léger qui permet de soulever et de transporter facilement l'appareil.

L'un des vases contient une solution d'ammoniaque d'une densité de 0.87 à 0.88, l'autre est vide. Au commencement de l'opération, le vase avec le liquide est placé sur un feu de charbon, tandis que l'autre plonge dans un bain d'eau froide. Le gaz ammoniac se dégage sous l'influence de la chaleur et vient se condenser dans le récipient froid. Lorsque tout le gaz est passé, on déplace l'appareil; on plonge dans l'eau froide le vase qui était sur le feu, et on met le vase avec le gaz liquéfié en contact avec le corps qu'on veut refroidir (Ce vase est conformé de sorte qu'on puisse commodément placer dans son intérieur un cylindre en fer-blanc rempli d'eau). L'ammoniaque liquide s'évapore à son tour, en produisant du froid, et retourne à l'état gazeux dans le premier vase où il est absorbé par l'eau.

L'appareil destiné à fonctionner d'une manière continue est d'une construction plus compliquée. Une solution ammoniacale est chauffée d'une manière non interrompue dans une chaudière; elle s'évapore et fournit de l'ammoniaque liquide.

La chaudière est divisée en deux parties : l'inférieure renferme une solution ammoniacale très-étendue, privée de la plus grande partie de son gaz; dans la partie supérieure est disposé un certain nombre de bassins étagés les uns au-dessus des autres. Une solution concentrée afflue dans le bassin le plus élevé, le déborde, et tombe dans le bassin immédiatement au-dessous qu'il déborde à son tour, pour descendre dans le bassin suivant, etc.

La partie inférieure seule est exposée au feu; une vapeur très-aqueuse se dégage et, en s'élevant, échauffe de plus en plus le liquide dans les bassins, qui finit par s'échapper sous forme de gaz presque, mais pas tout à fait, anhydre; ce gaz se rend dans un récipient refroidi et s'y liquéfie. (La pression sous laquelle a lieu la liquéfaction dépend de la température du récipient; elle oscille entre 4.4 et 8.5 atmosphères, pour une température de l'eau froide variant entre 0 et 20 degrés; — la température de la distillation est de 130 degrés. Sous la pression de la chaudière, l'ammoniaque liquéfiée se dirige, par un écoulement uniforme, dans le *congélateur*. L'intensité de l'écoulement est maintenue par un régulateur.

La conformation du congélateur n'offre rien de particulier; une solution de chlorure de calcium y absorbe le froid et le transporte sur l'eau à congeler; lorsqu'il s'agit seulement de rafraîchir quelque liquide, de la bière, par exemple, cet intermédiaire n'est pas nécessaire.

L'ammoniaque liquide se vaporisant, il s'agit de dissoudre le gaz dans l'eau. On emploie pour cela la solution incomplétement épuisée de la partie inférieure de la chaudière, que

l'on fait arriver dans le vase où doit se faire la dissolution. Celui-ci doit-être maintenu froid, afin que la chaleur qui s'y développe n'arrête pas l'absorption du gaz. La solution ammoniacale primitive se trouve ainsi régénérée et une pompe la ramène dans la chaudière; dans son trajet elle cède sa chaleur au liquide qui sort de la partie inférieure de la chaudière.

Comme l'ammoniaque gazeuse qui s'échappe de la partie supérieure de la chaudière n'est pas tout à fait anhydre, un peu d'eau est entraînée dans le congélateur, et en s'y accumulant petit à petit diminue l'énergie de l'évaporation; cela nécessite de faire écouler de temps à autre le liquide rassemblé dans le vase et de le verser directement dans la chaudière par la pompe.

La première nouvelle de l'appareil qu'on vient de décrire a été apportée par une communication adressée par M. Carré lui-même à l'Académie de Paris, en décembre 1860. Le brevet anglais de M. Carré est daté du 15 octobre 1860.

Peu de temps après, MM. Tellier, Budin et Haussmann aîné réclamèrent le droit de priorité sur l'invention, pour laquelle ils prétendaient avoir déjà obtenu un brevet en juin 1860. — Pour les petits appareils, ces messieurs recommandent aussi l'emploi de l'acide sulfureux au lieu de l'ammoniaque; parce que cet acide, bien que moins soluble dans l'eau, ne demande qu'une pression moitié moindre que l'ammoniaque. Mais les tribunaux ne paraissent pas avoir décidé du droit de priorité en leur faveur, car ils ne donnent plus leur nom aux machines construites depuis.

En 1863, il est fait une dernière mention de M. Tellier. Il a présenté un rapport dans lequel il conseille d'employer dans les grandes machines l'éthylamine et la méthylamine à la place de l'ammoniaque. La vapeur de méthylamine serait soluble dans l'eau en quantité deux fois plus grande que l'ammoniaque et aurait une tension si faible que la pression dans l'appareil dépasserait à peine une atmosphère. Jusqu'à présent cependant, on n'a pas encore entendu parler que l'on ait fait usage de machines avec l'emploi de ces substances. De plus, M. Tellier ayant récemment construit une machine avec pompe à air pour l'éther méthylique, il faut en conclure que l'application de ces amines a rencontré des difficultés.

Une description complète, avec dessins, de la machine à fonction continue de M. Carré, a été publiée par M. Pouillet.

Une description, également accompagnée de dessins, du petit appareil intermittent a paru pour la première fois chez nous, dans le *Gewerbeblatt du Wurtemberg*, 1861, n° 40.

En 1868, l'auteur écrivait, pour la *Badische Gewerbezeitung*, un grand article sur les machines à glace et sur ses propres expériences avec les petits appareils connus jusqu'alors. Dans cet article se trouve aussi décrit, avec tous les détails, le petit modèle de l'appareil Carré, dont l'explication est facilitée par des dessins.

Le plus grand des deux formats du petit appareil, d'une production de 2 kilogrammes, donna, avec $^3/_4$ de kilogramme de charbon de bois, 2 kilogrammes $^2/_3$ de glace (durée du chauffage, une heure; de la congélation deux heures).

Quelque ingénieux que fût cet appareil, il ne pouvait cependant pas être recommandé pour les maisons particulières, car il exigeait trop d'habileté technique.

Dans l'année 1869 de la *Badische Gewerbezeitung*, parut aussi un Mémoire sur les machines à glace pour l'usage industriel; le grand appareil de M. Carré s'y trouve décrit et figuré par un dessin schématique. On aurait pu ajouter, dans cet écrit, que depuis un certain temps, deux maisons allemandes, O. Kropff et Comp., à Nordhausen (depuis 1867), et Vaas et Littman, à Hall (depuis 1868), se sont occupées de la construction de machines à glace avec emploi de l'ammoniaque, d'après le principe de Carré. La maison Kropff et Comp. s'est transformée depuis en « Société par action pour la construction de machines à glace. »

D'après les derniers renseignements industriels, les deux maisons fabriquent les grands appareils, en cinq dimensions différentes, fournissant depuis 25 jusqu'à 500 kilogrammes par heure; la mise à prix est de 4,800 à 30,000 marcs. La fabrique de Nordhausen livre en outre un appareil moindre (7^k.5 de glace par heure) au prix de 2,250. D'après leurs indications, 1 kilogramme de charbon donnerait, selon la grandeur de l'appareil, de 6 à 16 kilogrammes de glace. Dans son Mémoire, l'auteur présente un calcul d'après lequel ces données parais-

sent être exactes. (Dans l'expérience avec l'appareil portatif décrite plus haut, 1 kilogramme de charbon donnait 3 kilogrammes $^1/_2$ de glace.)

MM. Vaas et Littmann donnent des devis du prix d'achat des diverses machines et des frais de fabrication de la glace ; il résulte de leurs calculs que, suivant la grandeur de la machine produisant de $^1/_2$ à 10 quintaux par heure, le prix du quintal de glace varie entre 1.5 marcs et 2.5 marcs (impôts, escompte et pertes compris), pour un travail de neuf mois.

La Société de Nordhausen fournit un calcul pour une machine à 250 kilogrammes, d'après lequel, pendant un travail de trois cents jours. le quintal de glace coûte 3 marcs. Cette dernière fabrique a livré, jusqu'à fin 1873, 60 machines, dont 29 pour l'Allemagne (y compris 2 pour Vienne).

A Londres, en 1862, et à Paris, en 1867, les machines Carré avaient été exposées par MM. Mignon et Rouart à Paris ; à l'Exposition de Vienne parurent les machines des deux maisons allemandes,

La machine Carré est, sans contredit, un excellent appareil, commode, avantageux et permettant de faire de la glace en tout temps, en tout endroit et en toute quantité. Il peut même, dans certains cas, faire concurrence à la nature, notamment dans les grandes villes où la consommation de glace est considérable et où le luxe joue un grand rôle. Dans beaucoup de cas, la glace artificielle est plus agréable que la naturelle ; celle-ci n'est que trop souvent souillée de malpropretés. Et lors même qu'elle a une apparence limpide, elle a un goût de marais qui la rend impropre pour la consommation immédiate.

Parmi les fabriques de glace pour le débit, qui sont parvenues à notre connaissance, nous nommerons celle de M. R. Pokorny, à Vienne. Une machine de 5 quintaux de production à l'heure lui fut fournie par M. Kropff en 1869.

D'après un avis gracieusement communiqué à l'auteur, le propriétaire est très-satisfait du travail de cette machine. Elle fournit 10 kilogrammes de glace avec 1 kilogramme de charbon. Le prix de revient de la glace est de 35 kreutzers (90 centimes environ) le quintal, tandis que le prix de vente se maintient entre 70 kreutzers et 3 florins 20. Sur 50 quintaux de glace, il y a une perte d'ammoniaque de 2 kilogrammes. La machine, depuis quatre ans, s'est maintenue en bon état ; les calfatages seuls laissent quelque peu à désirer.

Dans plusieurs brasseries allemandes, des machines à glace ont également été installées. Les fabricants allemands s'en réclament dans leurs prospectus. MM. Mignon et Rouart auraient, en 1869, fourni une machine de 20,000 florins à la « Brasserie par actions » des Deux-Ponts.

La machine Carré fut, dès le début, un appareil combiné et exécuté avec beaucoup de soin, et auquel il ne restait plus guère de perfectionnements essentiels à apporter. La difficulté que présentaient les matériaux à employer pour sa construction fut bientôt levée ; on n'eut qu'à exclure d'une manière absolue le cuivre et ses alliages, qui sont très-rapidement détruits par l'ammoniaque.

En 1870, cependant, M. Reece put faire breveter une amélioration à cette machine, qui a pour but d'empêcher l'eau de s'évaporer simultanément avec l'ammoniaque dans la chaudière. Reece dit que le liquide qui arrive dans le congélateur est formé de 25 pour 100 d'eau et de 75 pour 100 d'ammoniaque ; par son perfectionnement, qui d'ailleurs correspond à la *dephlegmation* et la *rectification* usuelles dans les brasseries, l'ammoniaque se condenserait à l'état anhydre. Il veut, en outre, employer la tension de la vapeur ammoniacale comme force motrice dans une machine qui mettrait en mouvement des pompes, etc.

En septembre 1867, M. Toselli, à Paris, fit prendre (par M. Clark) un brevet en Angleterre, pour une machine à glace avec emploi d'ammoniaque, et construite d'après le principe de l'appareil portatif de M. Carré. Elle consistait en deux cylindres communiquant entre eux par un tube, et mis en mouvement par une manivelle. La solution ammoniacale, chauffée dans l'un des cylindres, abandonnait son gaz à l'autre, et l'eau qui restait absorbait ensuite la vapeur qui y retournait ; l'appareil restait, durant toute l'opération, hermétiquement clos. Le brevet indiquait des mécanismes pour un appareil portatif destiné à l'usage domestique et aussi pour une machine industrielle.

Machine avec emploi d'ammoniaque et d'une pompe à air. — En 1869, MM. Mort et Nicolle, de Sydney, ont fait breveter une machine pour l'emploi d'ammoniaque qui diffère complétement de celle de M. Carré, et qui peut être considérée comme une combinaison de cette dernière avec celle dans laquelle on fait usage de l'éther. Celle-ci, abstraction faite du moteur nécessaire, est d'une construction très-simple. Dans la machine de M. Carré, la fonction de la pompe à air, foulante et aspirante, est remplie par deux appareils compliqués : le vase d'absorption d'un côté, et la chaudière de l'autre. Pour le reste la disposition est la même. Théoriquement, la seule dépense de travail est celui de la condensation; or, ce travail est moindre pour la condensation par la chaleur, c'est-à-dire par la pression directe de la chaudière, que pour celle par la pression d'un piston. C'est à cela que se réduit, en dernier lieu, la différence de principe des deux machines ainsi que la différence énorme de leurs effets.

MM. Mort et Nicolle, dans leur machine, faisaient agir une pompe à air dont ils augmentaient encore l'effet par l'absorption. Comme moyen réfrigérant, ce n'est pas l'ammoniaque liquéfiée qu'ils emploient, mais une solution concentrée d'ammoniaque. L'ammoniaque ne reste dissoute dans l'eau que tant que dure la pression à laquelle elle la sature, elle s'en échappe dans la mesure que la pression diminue. La liqueur alors doit se refroidir exactement au même degré que dans l'évaporation de l'ammoniaque pure.

Cette diminution de pression, MM. Mort et Nicolle la réalisent au moyen de la pompe à air. L'ammoniaque soutirée est condensée pendant le retour du piston, et absorbée de nouveau par un rafraîchisseur, dans lequel elle pénètre en même temps qu'une quantité correspondante de solution étendue qui y est simultanément attirée.

Cette disposition exige moins de travail que la condensation mécanique. Dans ce dernier cas, le piston comprime d'abord le gaz sous une augmentation croissante de pression et de température, et le force ensuite de se rendre dans le condenseur, avec une pression qui reste constante. Avec la disposition de MM. Mort et Nicolle, au contraire, le gaz, à mesure de sa condensation, est immédiatement dissous par le liquide; on n'a donc qu'une pression sur le piston qui croît depuis le commencement de la course jusqu'à la fin; ce dernier travail est évidemment moindre que le précédent.

Il est permis de croire que cette machine par l'ammoniaque rendra de plus grands services que celle par l'éther; elle ne pourra cependant pas égaler la machine Carré.

A part une courte description, nous n'avons jusqu'à présent d'autres données relatives à cette machine. Elle travaille à basse pression comme la machine à éther et a, par suite, comme celle-ci, besoin d'être protégée avec le plus grand soin contre la pénétration de l'air. Le danger d'explosion est écarté de la machine même; il est transporté sur la chaudière du moteur.

Vers la fin de l'année 1870, MM. Mort et Nicolle firent breveter une nouvelle machine avec emploi d'ammoniaque, qui n'est connue jusqu'à présent qne par la description du brevet anglais.

Elle est désignée comme une machine à glace à basse pression, et, par son principe, elle ressemble assez à la machine de M. Carré; la pompe à air est supprimée. Elle en diffère en ce que ce n'est pas de l'ammoniaque liquide anhydre qui est produite et évaporée, mais une solution aqueuse concentrée; celle-ci exige beaucoup moins de pression dans la chaudière (une pression maximum de la vapeur ammoniacale de 2 atmosphères, avec un chauffage à la vapeur d'eau de 107 degrés), mais aussi son évaporation produit-elle une température moins basse. La disposition de l'appareil est telle, que la solution ammoniacale qui arrive, par en haut, dans le congélateur, s'y répand lentement sur des plaques placées horizontalement et perd peu à peu son ammoniaque; lorsqu'elle arrive au fond, elle n'est plus que très-peu concentrée; dans cet état, elle est aspirée par une pompe, passe dans un vase où elle absorbe l'ammoniaque de la chaudière chassée par la chaleur; ainsi concentrée de nouveau, elle est reversée par la pompe dans le congélateur.

Le liquide presque complétement aqueux qui sort du fond de la chaudière sert, comme dans l'appareil de M. Carré, à absorber la vapeur d'ammoniaque formée dans le congélateur, et est ramenée par une autre pompe dans la chaudière. Une autre particularité à relever,

c'est que la vapeur formée dans la chaudière, en passant d'abord dans un cylindre à piston, fournirait la force motrice pour la pompe, avant d'être absorbée.

Machine avec acide sulfurique et pompe à air de MM. Edm. Carré et Moislains. — Il nous reste encore à mentionner une machine à glace inventée par le frère de M. Carré, précédemment nommé; machine qui rentre dans la catégorie des appareils à absorption, et qui jusqu'à présent n'a été exécutée, en quelque sorte, que comme échantillon, tant en petites qu'en grandes dimensions. C'est à l'Exposition parisienne de 1867 qu'elle fut connue pour la première fois; on l'a vue aussi à l'Exposition de Vienne. Elle est basée sur le refroidissement et la congélation de l'eau par sa propre évaporation dans le vide; c'est l'expérience bien connue de Leslie. M. Edm. Carré a donné à son appareil la disposition suivante :

Un vase cylindrique en plomb allié à 5 pour 100 d'antimoine, est rempli à moitié d'acide sulfurique concentré qu'un agitateur permet de remuer de dehors. La partie supérieure, non remplie, du vase est en communication, d'une part, avec une pompe à air, et d'autre part, avec un tube ascendant portant un robinet et recourbé de manière que son extrémité puisse s'engager dans le goulot d'une carafe ou d'une bouteille remplie d'eau. Le calfatage est fait avec du caoutchouc. Toutes les fermetures sont faites avec soin de manière à barrer complétement tout passage à l'air.

Lorsqu'on fait agir la pompe, l'air de tout l'appareil est retiré, l'eau de la carafe se vaporise et est absorbée par l'acide sulfurique. Au bout d'un certain temps, il se forme une croûte de glace qui augmente de plus en plus, et bientôt la carafe n'est plus qu'à moitié remplie et cette moitié est gelée.

En quarante-cinq minutes, l'auteur a pu congeler 340 grammes d'eau après en avoir vaporisé 60 grammes.

La durée de l'opération augmente, si l'acide sulfurique s'échauffe et s'évapore à son tour. Avec 1 litre $^1/_2$ d'acide sulfurique on peut obtenir douze carafes de glace de 340 grammes chacune. Pour la dernière carafe la durée était de deux heures, et l'eau vaporisée de 75 grammes.

L'acide sulfurique n'avait absorbé en tout que $^1/_5$ de son poids d'eau, et sa densité etait de 1.6.

Les frais, pour une carafe de glace s'élèvent à environ 1 fr. 05 c., sans tenir compte de ce que l'acide sulfurique peut encore servir.

L'appareil, dans cette forme, a surtout pour but de préparer des « carafes frappées », c'est-à-dire de rafraîchir l'eau à boire avec de la glace.

L'auteur ne considère pas cet appareil comme pouvant être conseillé pour l'usage domestique, vu que la moindre entrée de l'air le met hors de service, et qu'une occlusion hermétique ne peut s'obtenir que difficilement; c'est d'ailleurs un inconvénient que l'emploi de l'acide sulfurique dans une habitation.

Ces machines se construisent actuellement chez MM. Eigel et Lesemeister, à Cologne.

On peut dire que le rendement d'une machine du genre de celle que nous venons de décrire est très-considérable, pourvu toutefois que l'acide sulfurique soit continuellement régénéré par concentration. Pour 60 grammes d'eau vaporisée, on a pu produire 340 grammes de glace. Dans la reproduction de l'acide sulfurique, la vaporisation de 1 kilogramme d'eau exigerait, en unités de calorique : 534 (de chaleur latente de vaporisation à 100 degrés) + 310 (de chaleur libre au point d'ébullition de l'acide), en tout 8.54 pour l'eau et 3 (kilogrammes d'acide sulfurique) $\times \frac{1}{3}$ (chaleur spécifique de l'acide) $\times$ 320, ce qui fait 320, pour l'acide sulfurique; somme totale, 1174 calories.

Quant aux matériaux de chauffage, en admettant que la combustion du charbon ne permet d'utiliser que la moitié de l'effet calorimétrique de 7000 calories, la dépense est de $\frac{1174}{3500} = \frac{1}{3}$ de kilogramme. D'après ces chiffres, on trouve qu'avec 1 kilogramme de charbon on peut obtenir 17 kilogrammes de glace. Le rendement pourrait encore être augmenté du tiers, si, la marche de l'appareil étant continue, l'acide concentré qui s'écoule cédait sa

chaleur à l'acide étendu qu'on veut introduire. Ce rendement est de beaucoup supérieur à celui de la machine par ammoniaque.

La fabrication de la glace par ce procédé présenterait certainement des avantages, si l'on pouvait donner à l'appareil une autre disposition; car, dans sa forme actuelle, il ne convient pas pour la glace en morceaux. Peut-être, au lieu de l'eau pure, pourrait-on faire évaporer une solution saline, dont la température s'abaisserait beaucoup au-dessous de 0, ce qui permettrait, comme dans les autres machines, d'y introduire des vases avec de l'eau et de congeler celle-ci indirectement. La pompe à air n'aurait d'ailleurs besoin d'agir qu'une fois, pour faire le vide dans tout l'appareil. On n'aurait pas besoin d'ouvrir l'appareil, car l'acide peut être introduit et amené par des pompes.

FROID PAR DILATATION DES GAZ.

Lorsqu'une pression est exercée sur un gaz, le travail mécanique dépensé se transforme, dans la masse gazeuse, en chaleur qui se manifeste par une élévation de température. Des volumes égaux de gaz différents étant réduits, par la pression, d'une même quantité, l'élévation de température sera plus marquée dans le gaz d'une chaleur spécifique moindre que dans celui dont la chaleur spécifique est plus grande; en effet, déjà pour l'absorption d'une égale quantité de chaleur, le gaz qui se trouve dans la première condition s'échauffera plus que l'autre, accusera une température plus élevée; et étant plus chaud, il aura une tension plus grande, opposera à la compression une résistance plus énergique, et, partant, produira plus de chaleur. Pour des conditions égales de température et de pression initiales, et de réduction de volume, des gaz de nature différente acquièrent non-seulement une température mais aussi une tension inégale.

Pour l'air atmosphérique d'une tension moyenne et d'une température initiale de 20 degrés, l'élévation de la température et la pression exercée se correspondent de la manière suivante :

	Pression en atmosphères.			
	1	2	3	4
Degrés de température.	20	85	130	163

Lorsque le gaz, échauffé par la compression, se dilate de nouveau, mais en conservant sa tension, sa chaleur se transforme en travail mécanique; il se refroidit alors dans la même proportion qu'il s'était échauffé. Si, avant de dilater le gaz, on le refroidit, la température descendra au-dessous de l'initiale, et on pourra obtenir des degrés de froid très-intenses.

Par exemple, en refroidissant à 30 degrés de l'air de 2, 3, 4 atmosphères, et en le dilatant de manière à réduire sa tension à 1 atmosphère, la température descendra à 25, 53, 70 degrés au-dessous de zéro. On suppose ici que l'air agit, à la manière de la vapeur, sur une machine extérieure; s'il s'écoule dans un espace vide, la température dans sa masse totale ne change pas, car la chaleur perdue par la dilatation est reproduite par le frottement des molécules contre les parois du vase. Si l'air a à vaincre une pression moindre que la sienne, par exemple, si de l'air fortement comprimé dans un vase s'écoule dans l'atmosphère libre, son refroidissement sera moindre qu'on ne vient de l'indiquer.

C'est sur ces principes que repose l'application de l'air à la production du froid, dans la préparation de la glace.

Conformément à ces principes et en tenant compte rigoureusement des diverses phases que l'air traverse, une machine à glace par l'emploi de l'air devrait être ainsi composée :

Dans un premier cylindre l'air est comprimé jusqu'à ce qu'il acquière une certaine tension, puis il est chassé, sous la tension acquise, dans un appareil réfrigérant; là, en même temps qu'il abandonne son excès de chaleur, il diminue de volume, tout en conservant sa tension, dans le rapport de $\frac{273 + t}{273 + T}$. Il se rend alors dans un second cylindre où il se dilate; ici se produisent, dans un ordre inverse, les mêmes phénomènes qui ont eu lieu dans le premier cylindre; l'effet correspond exactement à celui d'une machine à vapeur à expanseur.

L'air se refroidit donc très-fortement dans le dernier cylindre, et pendant le retour du piston, il est poussé dans le congélateur où sont placées les pots à glace. Après avoir traversé ce dernier appareil, l'air retourne dans le premier cylindre pour parcourir de nouveau les mêmes phases.

Le cylindre expanseur correspond ici à l'évaporateur des autres machines; une autre différence entre ce système et les autres, c'est que dans celui-ci il n'y a qu'une faible quantité d'air en jeu, tandis que dans les autres appareils il existe une provision considérable de la substance frigorifique à l'état liquide.

On remarquera facilement que les diverses transformations dont il vient d'être question sont les mêmes que dans une machine à calorique, sauf l'ordre qui est renversé; le rendement de ces deux sortes de machines pourra donc se calculer d'après les mêmes formules.

L'auteur a fait ce calcul (1) duquel il résulte que si de l'air d'une température initiale de 20 degrés est comprimé à 3 atmosphères, et ensuite refroidi à 30 degrés, le rendement théorique est de 5 kilogrammes de glace pour 1 kilogramme de charbon; si la pression est de 2 atmosphères, la quantité de glace obtenue sera de 6 kilogrammes.

En général, le rendement est en rapport inverse de la condensation de l'air, et par suite, de la différence de température qu'elle produit. Mais, d'un autre côté, il faut aussi que, pour un rendement déterminé, les dimensions du cylindre et, par conséquent, les proportions volumétriques de la machine soient d'autant plus grandes que la condensation de l'air est plus faible; ainsi que cela résulte directement de l'observation exacte des phénomènes (Plus l'air est comprimé dans le même cylindre, plus le froid produit par sa dilatation sera intense, mais plus aussi le cylindre expanseur sera petit; le travail à dépenser correspond à la différence des deux cylindres et, par suite, il augmente dans une proportion plus grande que la différence de température).

Le rendement effectif de la machine peut être considéré comme égal à la moitié seulement du résultat théorique (2). Il en résulte que ce système est, quant aux effets, inférieur à celui de la machine avec emploi d'ammoniaque. Les raisons en sont les mêmes que celles qui ont été indiquées lorsqu'on a établi la comparaison de cette dernière machine avec la machine à éther.

Le travail utile de la machine à air peut d'ailleurs être augmenté si l'on refroidit l'air pendant la compression, de manière qu'il ne puisse s'échauffer; l'effort nécessaire pour exercer la compression est alors considérablement réduit.

Comme un avantage de la machine à air sur les autres, on peut citer un détail qui n'est pas indifférent, c'est qu'on n'y emploie pas de substances nauséabondes ni inflammables, et qu'il n'y a pas de perte de matières coûteuses.

C'est en 1863 que, pour la première fois, il est fait mention d'une machine avec emploi d'air (3). Cette machine a été brevetée en avril 1862, en Angleterre, pour M. A.-C. Kirk, Bathgate.

Elle se compose de deux cylindres verticaux, reliés ensemble par une pompe à air horizontale. La pompe est à double effet; sa partie antérieure est en communication permanente avec l'un des cylindres, et sa partie postérieure avec l'autre; aucune fermeture ne sépare les deux parties. On a ainsi deux appareils fonctionnant indépendamment l'un de l'autre, et dont la structure et l'action sont en tous points semblables.

---

(1) *Badische Gewerbezeitung*, 1869.

(2) Par suite de la faible chaleur spécifique de l'air, il faut en employer des quantités relativement considérables, ce qui fait que la résistance de frottement est très-grande.

(3) *Dingler*, 1863, t. CLXX, p. 241.

Dès 1852, d'ailleurs, un brevet pour une telle machine a été pris en Angleterre par Nesmond de Bellac (France). La machine, au moyen d'une pompe mue à la main, comprimait de l'air à 2 atmosphères dans un vase en forme de chaudière placé dans de l'eau froide. Refroidi, l'air passait de ce vase dans un autre renfermant la substance à rafraîchir ou l'eau à congeler, et de là il se répandait dans l'atmosphère. « Un homme, est-il dit dans le brevet, pourrait, dans l'espace de huit minutes, comprimer l'air et produire de 6 à 10 kilogrammes de glace par heure. » L'appareil était donc intermittent et peu économique, et sa disposition laissait en outre à désirer sous le rapport de la commodité pratique.

Dans les deux cylindres verticaux se trouvent des pistons d'une conformation particulière, dont la partie centrale est remplie avec des faisceaux serrés de fils de fer (régénérateur), qui cependant n'interceptent pas toute communication entre la partie inférieure et la partie supérieure du cylindre. Sur ces pistons sont en outre fixées, dans les deux sens opposés, des armatures présentant la forme digitée à la coupe, mais ayant en réalité celle d'anneaux concentriques; des enfoncements semblables leur correspondent dans les deux fonds ou bases des cylindres, de sorte que leurs saillies peuvent exactement s'y introduire. Les armatures de chacun des fonds forment des canaux, dans lesquels peut circuler du liquide; les inférieurs renferment de l'eau froide, destinée à absorber la chaleur développée par la compression de l'air; dans les canaux supérieurs se trouve le liquide qn'on veut refroidir.

Le fonctionnement de l'appareil a lieu de la manière suivante :

Le mouvement des pistons des cylindres et de la pompe a lieu de telle sorte que, lorsque l'un des pistons est au milieu de sa course, l'autre arrive au bout de la sienne. Lorsque, dans l'un des cylindres, le piston est en haut, la pompe y fait entrer de l'air, qu'elle comprime à 2 atmosphères; il se développe de la chaleur qui est absorbée par l'eau froide renfermée dans le fond inférieur du piston.

Le piston de ce cylindre descend, et l'air comprimé passe, à travers le *régénérateur*, de la partie inférieure du cylindre dans sa partie supérieure. Alors le piston du corps de pompe retourne en arrière, l'air se dilate et se refroidit. Le froid qui se produit dans la partie supérieure du cylindre se transporte sur le liquide contenu dans les canaux annulaires du couvercle supérieur.

L'air qui, à travers les faisceaux de fil de fer, se rend dans la pompe, y abandonne une partie de son froid, de sorte que si, pendant le jeu suivant, il passe encore de l'air chaud à travers les fils de fer, par suite de la pression, il peut suffisamment s'y refroidir. On emploie donc ainsi toujours la même quantité d'air, qui circule, de chaque côté, entre la pompe et le cylindre correspondant.

Par suite de l'absence de toutes fermetures et de soupapes, la construction de cette machine est assez simple, et son entretien commode.

L'air doit toujours être employé ici à l'état sec, la séparation de l'humidité sous forme de neige rendrait difficiles les mouvements des pistons et serait nuisible, en général, à une bonne marche de l'appareil.

On a dit qu'un cheval-vapeur donnerait, en vingt-quatre heures, 106 kilogrammes de glace, et qu'avec la machine à l'éther on avait obtenu $110^k.5$. Cela correspondrait à un rendement de 2 kilogrammes de glace pour 1 kilogramme de charbon.

Dans la paraffinerie de Young, à Bathgate, se trouvait, à l'époque dont il est question, une machine qui produisait, en vingt-quatre heures, 2 tonnes (2,032 kilogrammes) de glace. Ce rendement est un peu faible; et l'on peut dire que les surfaces refroidissantes dans les cylindres ne sont pas assez grandes pour absorber rapidement et d'une manière complète la chaleur ou le froid; on pourrait encore faire un certain nombre d'autres objections théoriques contre la disposition de cet appareil.

En 1864, on entend de nouveau parler de cette machine; on apprend qu'elle fonctionne dans la paraffinerie de Young et produit avec 1 tonne de charbon (à 4 shillings) 1 tonne de glace; et on fait remarquer aussi cette fois qu'elle égale, par le rendement, la machine à l'éther (1).

Celui-ci, dans ce cas, serait encore trop faible.

Au commencement de l'année 1874, Kirk fit, à l'*Institution of civil engineers*, un long exposé de sa machine, laquelle fut l'objet d'une discussion approfondie. L'exposé complet, imprimé dans le trente-septième volume des *Proceedings of the institution*, a été publié en brochure séparée par le secretaire J. Foreste (chez W. Clowes et sons, à Londres) sous le titre : *On the mecanical production of cold.*

Il semble résulter de la lecture de cet écrit, que la machine Kirk n'a été exécutée qu'en modèle de grandes dimensions, et que l'avis des ingénieurs anglais sur le principe de la

(1) *Dingler*, 1864, t. CLXXIV, p. 399.

machine à air en général n'est pas très-favorable. En Angleterre, on paraît se servir principalement de la machine avec emploi d'éther.

En 1869, furent publiés le dessin et la description d'une machine à glace construite par Fr. Windhausen, à Brunswick (1). Celle-ci n'a qu'un cylindre avec un piston dont le diamètre est égal à la hauteur de sa course.

D'un côté du piston se fait la compression, de l'autre la dilatation. Le gaz comprimé est conduit à travers un réfrigérant à grande surface qui sert en même temps de réservoir pour l'air condensé. Pendant que d'un côté du piston il y a compression de l'air, il y a dilatation de l'autre côté. Pendant le retour du piston, l'air froid est poussé dans la caisse à glace, tandis que, de celle-ci, le gaz privé de son froid est aspiré de l'autre côté du piston.

La moitié de ce long cylindre, celle où l'air se comprime, est remplie d'eau froide; dans l'autre moitié est un corps mauvais conducteur de la chaleur.

Le large piston empêche que la température devienne égale dans tout l'intérieur du cylindre. C'est par une manœuvre extérieure que s'effectue l'entrée et la sortie de l'air dans la partie destinée à l'expansion.

S'il ne s'agit pas de préparer de la glace, mais seulement de refroidir des enceintes, l'air froid dilaté est directement insufflé dans ces dernières, tandis que l'air qu'elles renferment et qu'il s'agit de refroidir est aspiré par le piston dans la partie du cylindre où s'opère la compression. On n'a encore rien fait connaître sur le rendement de cette machine.

Dans l'été 1871, l'auteur a vu, à Berlin, une machine à glace avec emploi d'air, construite sur un plan différent. Elle était exécutée par Windhausen (et était destinée pour la Nouvelle-Orléans). Elle avait séparément un cylindre à compression et un autre à dilatation. Elle correspondait rigoureusement au schéma que nous avons adopté dans notre première recherche comme étant théoriquement la plus exacte. Elle fournissait de l'air à 40 degrés qui était rempli d'abondants flocons de neige.

Le cylindre à compression puisait sans cesse de l'air frais dans l'atmosphère; dans le réfrigérant il y avait séparation d'eau hygroscopique qui, dans l'espace rétréci, ne pouvait rester complétement à l'état de vapeur; l'air arrivait ainsi saturé d'eau dans le dilatateur, et par suite du froid produit par la dilatation, la plus grande partie de la vapeur entraînée devait se condenser sous forme de neige.

Cette circonstance affecte d'une manière très-nuisible la marche de la machine; car la neige augmente considérablement le frottement du piston, et peut facilement obstruer les canaux d'écoulement; de plus, la chaleur latente du refroidissement qui devient libre réagit également, bien que la somme des unités de chaleur négative n'en puisse être diminuée.

Pour le graissage du piston, on emploie très-avantageusement la glycérine. Quant aux dimensions de cette machine et à son rendement relatif, l'auteur n'a pu les constater par aucune expérience.

Depuis le commencement de l'année 1873, Nehrlich et Comp., à Francfort-sur-Mein, construisent la machine Windhausen à deux cylindres, en un modèle d'une grandeur unique, avec égard, toutefois, aux besoins de la brasserie.

L'appareil exige une machine à vapeur de 40 chevaux, et est garanti comme fournissant, par heure, 2,500 mètres cubes d'air d'une température de 30 à 50 degrés au-dessous de zéro.

En admettant que ce froid soit obtenu après une température initiale de + 30 à + 10 degrés, l'abaissement total de la température de l'air serait de 60 degrés, ce qui donnerait, par le calcul, un nombre d'unités de chaleur négative égal à 50,000, et correspondant à 400 kilogrammes de glace au maximum.

(Dans le cas où il s'agirait réellement de produire de la glace, la même quantité serait employée par le procédé circulatoire, c'est-à-dire en se reproduisant sans cesse.)

Une machine à vapeur de 4 chevaux consomme, par heure, 80 kilogrammes de charbon; 1 kilogramme de charbon fournirait donc 5 kilogrammes de glace, ce qui serait à considerer

(1) *Dingler*, 1870, t. CLXLV, p. 115.

comme extrêmement avantageux. Une telle machine, moteur compris, coûtait (en 1873) 66,000 marcs (= 66,000 × 1 fr. 25 c.).

M. Mignot, à Paris (1), a, en 1870, construit aussi une machine à air, mais avec un cylindre compresseur et un cylindre dilatateur séparés. Elle se distingue de celle de Windhausen en ce qu'elle injecte, au moyen d'une petite pompe, de l'eau dans le cylindre compresseur, et que l'air, dans le réfrigérant (le condenseur) passe sur de l'eau à découvert. Cette disposition est sans doute avantageuse. Le travail, pour la compression, est considérablement diminué lorsque la température de l'air est maintenue basse. L'eau exposée à l'atmosphère ne peut par elle-même exercer une action défavorable, vu que l'air froid comprimé est lui-même saturé d'eau. On peut s'attendre à ce que la compression de l'air pourra se faire avec des dépenses moindres et que son refroidissement pourra s'obtenir avec un condenseur plus petit. Jusqu'à présent, on n'a rien appris de plus sur cette machine. Les nouvelles machines de Windhausen sont d'ailleurs aussi pourvues d'une pompe pour l'injection,

D'après les expériences faites depuis, les machines à air semblent être plus propres à fournir de l'air froid pour l'usage direct qu'à concentrer et emmagasiner le froid sous forme de glace; pour ce dernier effet, elles sont beaucoup trop inférieures dans leur rendement aux machines à l'ammoniaque.

Elles seraient surtout utiles dans les brasseries pour refroidir les caves. Dans ces établissements, il y a toujours des moteurs que l'on peut facilement mettre en communication avec les pompes à air. L'insufflation d'air froid dans les caves a encore cet avantage que, l'air étant, par suite de la compression et de la dilatation, privé de son humidité, les caves sont entretenues à l'état sec et préservées de la moisissure. Par le refroidissement avec de la glace, les caves sont toujours saturées d'humidité et l'air y stagne. Le travail entier peut, dans les brasseries, se faire à des frais relativement moindres; en effet, on y a toujours besoin de beaucoup de chaleur, notamment d'eau chaude; de sorte que la vapeur qui sort, ainsi que l'eau chaude que produit l'air comprimé en se refroidissant, peuvent être facilement utilisées.

Une machine à air installée, depuis l'été 1873, dans la brasserie Hildebrand, à Pfungstadt, près Darmstadt, a donné des résultats satisfaisants; mais elle a, à plusieurs reprises, exigé des réparations. Des machines Windhausen ont aussi été établies dans des brasseries de Mayence et de Dorsmund.

Le principe des machines à air semble encore s'appliquer tout particulièrement à la ventilation, là où il s'agit de renouveler l'air en même temps qu'on le refroidit, comme, par exemple, dans les hôpitaux, dans les lieux de réunions, sur les navires; bien entendu, dans ces cas il suffirait d'une dilatation et d'un degré de froid plus faibles, les frais, par suite, seraient aussi moindres. Il est très à désirer que ce sujet reçoive de plus grands développements.

Nous avons encore à parler d'une recherche théorique étendue qui a été publiée par Linde (2) sur « le chauffage à basse température par des moyens mécaniques. »

Le principal résultat auquel cet auteur est arrivé par ses calculs, consiste en ce principe (qui résulte déjà d'ailleurs de l'observation du phénomène physique des transformations), que pour que le rendement de la machine à glace soit économique, il faut que la température du corps intermédiaire ne soit ni plus basse pendant la dilatation, ni plus élevée pendant la compression que le degré rigoureusement nécessaire.

Cette condition a, dans plusieurs circonstances, été méconnue et rejetée par les constructeurs. Tandis que, pour prôner l'excellence d'une machine à glace, on se loue de ce qu'elle travaille à telle ou telle basse température, c'est le contraire qu'on devrait pouvoir affirmer. On devrait démontrer que la machine produit de la glace, sans que le procédé ait besoin d'une température très-inférieure au point de congélation de l'eau. Car ce dont on la vante n'est autre chose que la preuve que la machine consomme beaucoup de travail inutilement. Certainement, cela permet de donner à l'appareil des dimensions moindres et diminue aussi

(1) *Dingler*, 1871, t. CXCIX, p. 362.
(2) *Dingler*, 1871, t. CXCIX, p. 361.

les frais de production, mais cet avantage disparaîtra généralement devant les pertes de travail.

Linde démontre, par le calcul, qu'une machine théoriquement parfaite doit produire de la glace à — 3 degrés avec de l'eau à + 10 degrés, et donner 100 kilogrammes avec 1 kilogramme de charbon. L'étude théorique de cet auteur est accompagnée d'un aperçu critique des machines à glace construites jusqu'à ce jour. Tous les constructeurs des machines de ce genre devraient avoir une connaissance exacte des principes développés dans ce travail; elles peuvent leur épargner de se fourvoyer dans plus d'une fausse route.

Des théories spéculatives sur des machines à glace avec emploi d'air ont été présentées aussi par J. Armengaud, à l'Académie française, en 1873; elles ne renferment pas de points de vue nouveaux. Armengaud insiste sur l'importance qu'il y a à refroidir l'air avec de l'eau pendant la compression. Quant à la difficulté d'atteindre ce but par une injection d'eau au moment même de la compression, il a su la vaincre en introduisant le liquide dans la masse de l'air aspiré au moyen de la pompe de Giffard. D'après ses expériences, le résultat le plus avantageux s'obtiendrait en agissant avec un degré de compression = 2; et dans ce cas, le travail pour le même froid produit serait moins de la moitié, si le refroidissement a lieu pendant la compression, que si elle n'a lieu qu'après.

Nature de la glace artificielle. — La glace préparée rapidement à une température très-basse est complétement opaque et d'un blanc laiteux. De la différence de cet aspect avec l'apparence vitrée et transparente de la glace naturelle on a tiré les conclusions les plus étranges sur ses propriétés. Tantôt on lui attribuait une durée plus longue, tantôt une durée plus courte que celle de la glace naturelle, tantôt elle devait jouir d'un pouvoir réfrigérant plus grand, tantôt au contraire celui-ci devait être plus petit.

La vérité est que la glace artificielle ne diffère de la glace naturelle que par son aspect. Sans doute, en sortant de la machine, elle est plus froide que la glace de la cave et fond moins vite. Mais des morceaux d'égale grandeur de glace naturelle et artificielle fondent, dans les mêmes circonstances, également vite et rafraîchissent au même degré.

En terminant, il nous faut mentionner encore quelques curieux projets d'abaissement de température.

J.-B. Toselli, à Paris (1), fait tourner son tube en spirale dans un vase plein d'eau; le tube y puise chaque fois une certaine quantité de liquide et la transporte dans un serpentin contenu dans un autre vase placé tout près; de ce serpentin l'eau retourne dans le premier vase. Pendant sa rotation, le tube en spirale se mouille dans toute sa surface; un ventilateur souffle de l'air sur cette surface, vaporise l'eau qui y adhère, et produit un abaissement de la température du tube et de l'eau qu'il renferme. Suivant l'état atmosphérique on obtiendrait, par ce moyen, un refroidissement de 2°7 à 18°3. Dans le second vase, celui qui renferme le serpentin que traverse l'eau froide, se trouve le liquide que l'on veut refroidir, par exemple de la bière, de l'eau minérale artificielle, etc. L'effet de ce système ne peut être que médiocre, car il dépend de la température de l'air et de l'humidité dont il n'est jamais dépourvu. Ces conditions sont d'ailleurs déterminées assez rigoureusement d'avance par le froid humide d'un pyscromètre placé dans l'endroit de l'expérience.

Bullo, à Pesth (2), veut produire du froid en faisant passer l'air à l'état très-divisé à travers dusulfure de carbone. Seulement la condensation, et, par suite, la reproduction du sulfate de carbone lui présente des difficultés. Or, c'est contre cette difficulté que se heurte et échoue tout le système. Si l'on ne dispose pas d'un dissolvant convenable la reproduction n'est pas possible par une autre voie que la condensation et le refroidissement de l'air qui est saturé des vapeurs du sulfure; opérations qui présenteraient de grandes difficultés et exigeraient une dépense de force considérable; ce serait d'ailleurs retomber alors sur le principe de la machine avec emploi d'air. Le problème est, dans cette direction, pratiquement insoluble.

---

(1) *Dingler*, 1872, t. CCV, p. 28.
(2) *Dingler*, 1874, t. CCXI, p. 344.

CONSERVATION DE LA GLACE

Pour compléter notre exposé des principes de la production artificielle de la glace et des appareils construits dans ce but jusqu'à ce jour, il importe d'ajouter quelques mots sur les moyens de conserver le froid qu'on a concentré sous forme de glace. C'est là une question de la plus haute importance pratique.

Quelque perfection qu'elles puissent atteindre dans l'avenir, au point de vue de l'augmentation de leur rendement, les machines à glace n'auront probablement jamais un usage assez étendu. Dans nos pays du nord, au climat tempéré, où, en général, les populations se réjouissent d'un hiver modérément froid ; elles ne seront jamais qu'un moyen précieux pour se rendre, dans toute éventualité, indépendant du caprice des saisons. Même dans les pays du sud. où ces machines seraient le seul moyen de se procurer de la glace, il faudrait travailler pour le dépôt et la conservation, car la consommation ne succède pas régulièrement à la production, vu qu'elle dépend du temps qu'il fait.

On se fait généralement à peine une idée de la quantité de glace consommée par l'industrie, ainsi que par les ménages, dans les localités où elle est devenue un besoin. En 1866, dans New-York et ses environs, il en fut consommé 25,000 tonnes (254,015 tonnes, ce qui fait 5 quintaux par tête), et, cependant, 550,000 tonnes étaient conservées en dépôt. Le capital actif, dans l'affaire, s'élèverait à 2,160,000 dollars. Le prix de détail était de 25 centimes le kilogramme pour un achat de 5 à 12 kilogrammes, et seulement de 15 centimes le kilogramme ou 1 fr. 25 le quintal pour une quantité de 1 à 10 quintaux.

En 1873 la consommation se serait élevée à 600,000 tonnes. A Berlin, une société avait en 1874 mis en dépôt 600,000 quintaux de glace ; elle est transportée chez les abonnés qui la recevaient dans des voitures au prix de 96 centimes le quintal.

Pour ce qui est des quantités de glace nécessaires pour les brasseries, les nombres suivants en donnent une idée ; ces nombres ont été fournis à l'auteur par la brasserie Dreher, à Klein-Schwechat, près Vienne, à laquelle il s'était adressé pour obtenir ces renseignements.

La fabrique produisit, depuis le 1er janvier 1867 jusqu'au 1er janvier 1868, 483,150 seaux viennois (273,463 hectolitres de bière, et emmagasina 28,874,219 kilogrammes de glace ; l'année suivante, ces nombres s'élevèvent à 492,499 seaux de bière (278,754 hectolitres) et 31,531,914 kilogrammes de glace. Donc, en moyenne, 1 quintal de glace est employé par 56 litres 6. Lorsque le froid dure longtemps et se maintient pendant deux mois, cette quantité peut être achetée au prix de 0 fr. 18 le quintal. Lorsque la durée du froid est moins longue, le prix peut s'élever à 0 fr. 25 et 0 fr. 05, auxquels il faut encore ajouter 0 fr. 02 pour faire décharger la glace et la jeter dans la glacière. Dans les hivers doux, on fait venir la plus grande quantité de glace de Steiermark ; en 1869, année où le froid arriva tard, on tira de cette localité 26,000 quintaux qui arrivèrent dans des voitures de 200 quintaux jusqu'à la brasserie, au prix de 115 florins (287 fr. 50) par voiture.

Dans les brasseries, la glace est encore généralement mise dans des fosses construites en maçonnerie qui se trouvent près des caves et entretiennent celles-ci froides.

Chez Dreher, à Schwechat, les caves ont une grandeur de 113 toises cubiques (771^{mc}.050) pour recevoir de 3,600 à 38,000 seaux (2,038 à 3,151 hectolitres) de bière ; la glacière, située près d'elle, est une fosse qui mesure 65 toises cubes (413^{mc}.512) et peut contenir 6,510 quintaux de glace.

Les glacières creusées en fosse ont le défaut d'être d'un effet incertain en même temps que leur construction est coûteuse. Si l'eau souterraine y pénètre, la glace fond rapidement. C'est pourquoi, lorsqu'on veut mettre en dépôt de grandes quantités de glaces destinées au débit, on construit. à l'imitation des Américains, des glacières à rez-de-chaussée, consistant essentiellement en une enceinte à cloisons doubles en bois séparées par un espace de 0^{m}.3 au moins, lequel est comblé par un corps mauvais conducteur, comme la sciure de bois sèche, la paille, la tourbe, etc.

La Compagnie des glaces de Berlin possédait, en 1871, une telle glacière qui avait 180 mètres de long, 24 mètres de large, et 10 mètres de haut, et qui pouvait contenir 600,000 quintaux de glace.

Ces glacières sont moins chères que les souterraines; elles sont aussi plus commodes et conservent mieux la glace si la couche du corps mauvais conducteur est suffisamment épaisse. L'auteur s'est, dans un long article, étendu davantage sur ce sujet.

On peut, chaque année, lire dans les feuilles publiques des articles sur des moyens recommandés pour la conservation de la glace. Aucun des moyens ainsi prônés ne peut offrir rien d'essentiellement nouveau; ils se réduisent tous à obtenir par congélation de l'eau une grande masse de glace, et à l'entourer avec un corps mauvais conducteur, avec de la paille, de la mousse, etc. Dans le midi de l'Allemagne, ce moyen est insuffisant; il réussit peut-être mieux dans le Nord, en Russie surtout, et encore l'enveloppe est-elle bientôt perdue.

Chez nous (Allemagne du Nord), une glacière pour l'usage des particuliers ne peut être construite autrement qu'au moyen de deux caisses de forme cubique, l'intérieure n'ayant pas moins de 2 mètres de côté, et l'extérieure en étant distante d'au moins 50 centimètres dans toutes les directions. L'intervalle ne doit, en aucune façon, être laissé vide, mais doit être fortement rembourré avec de la paille hachée, de l'écorce sèche, etc.; une porte unique, d'une épaisseur égale à celle de l'intervalle, doit y donner accès. Le calcul montre que dans une telle glacière bien construite, la glace fond, pendant toute une année, à peine dans l'espace de 15 centimètres de la paroi. On a conseillé quelquefois de diviser l'intervalle qui sépare les deux parois en *plusieurs* compartiments, alternativement remplis d'air et de mauvais conducteurs; cette pratique est tout à fait irrationnelle: elle est plus coûteuse et moins efficace qu'un seul compartiment entièrement comblé, car l'air, bien qu'étant le corps le moins conducteur de la chaleur, transporte assez rapidement, lorsqu'il peut circuler librement, la température d'une paroi plus chaude sur une autre moins échauffée.

On recommande aussi parfois, pour améliorer une mauvaise glacière, de vider quelques sacs de sel sur la glace. L'auteur a démontré que c'est là un procédé très-irrationnel; car si à la sensation le froid paraît augmenter, il n'y a en réalité d'autre effet que de faire perdre, outre le sel, une certaine quantité de glace, vu que, par suite de la plus grande différence de température, la chaleur extérieure est attirée plus énergiquement dans la glacière.

La conservation de la glace est d'une importance considérable, non-seulement lorsqu'il s'agit de grandes quantités qu'il faut maintenir pendant toute la saison froide, afin de pouvoir la livrer à la consommation dans la saison chaude; sur une petite échelle, dans les ménages, la question de la conservation est d'une importance aussi grande. Il faut, en effet, que les aliments puissent rester froids, afin de ne pas se corrompre; on a besoin de la glace pour la consommation directe, pour rafraîchir les boissons, etc.

On emploie, dans ce but, des caisses fermées qu'on appelle armoires-glacières ou caisses glacières, suivant qu'elles doivent loger aussi les objets à refroidir ou qu'elles ne doivent renfermer que de la glace seule. La théorie de ces caisses a été exposée avec détails par l'auteur (1).

Les armoires-glacières représentent une armoire à parois doubles dont l'intervalle est rempli avec de la paille ou de la sciure de bois; l'intérieur est recouvert de zinc en feuilles. Très-souvent la distance entre les deux parois est insuffisante. D'après les expériences de l'auteur, l'épaisseur totale de la paroi ne doit pas être inférieure à 10 centimètres, si l'on veut que la glace ne fonde rapidement dans l'armoire et s'y conserve à une température très-basse (5 degrés pour 20 degrés de température ambiante). Il vaut mieux aussi, au lieu de mettre la glace dans un compartiment latéral descendant jusqu'au fond, lui faire occuper tout le tiers supérieur de l'armoire, et réserver les deux autres tiers pour les aliments; on dispose alors le couvercle de manière qu'il s'ouvre par toute sa surface. Dans ce cas, on peut toujours facilement retirer des morceaux de glace, et le froid est uniforme dans toute l'armoire, tandis qu'avec la disposition latérale, lorsque la glace est fondue, la partie inférieure de l'armoire reste seule froide. Quant à la consommation de glace par l'armoire, on peut admettre que si elle est toujours remplie, et si elle est d'une grandeur moyenne et bien construite, il y fond, pour chaque degré de chaleur au-dessus de zéro, 1 livre de glace par vingt-quatre heures. Si, dans les journées très-chaudes de l'été, on n'y introduit que quelques livres de glace par

(1) *Badische Gewerbezeitung*, 1868, p. 65.

jour, il n'en peut évidemment pas fondre beaucoup, mais aussi l'armoire n'a-t-elle pas alors une température très-basse, et, lorsque la glace a disparu, il y règne même un degré de chaleur assez élevé.

Appendice. — Ces jours-ci, l'auteur a fait connaissance d'un mécanicien, M. Schwab, de Wertheim, qui a assisté aux premières expériences de Harrison pour l'exécution de sa machine avec emploi d'ammoniaque, et qui lui a communiqué des renseignements supplémentaires sur cet appareil. Harrison fit construire sa machine brevetée chez D. Siebe, un Allemand de naissance, qui avait alors une fabrique de machines à Londres. Schwab était à cette époque contre-maître chez Siebe. Harrison, ayant dû quelques années après retourner en Australie, céda son brevet à Siebe. Le représentant actuel de la fabrique est le fils du premier constructeur de la machine d'Harrison.

Schwab possède, depuis 1867, une fabrique de glace à Kurrache (ville de l'Indoustan de 23,000 habitants). Il emploie une machine à éther de Siebe, produisant en vingt-quatre heures 15,000 livres avec 10 chevaux vapeur. La machine fait soixante-huit à soixante-dix tours par minute. La pression du condenseur est d'environ 1 atmosphère. La vapeur d'éther ne peut pas être comprimée davantage, parce que, dans l'Inde, l'eau de condensation a une température de 25 à 29 degrés, et que, sous la pression de l'atmosphère, l'éther bout à 34 degrés. Par suite de l'entrée de l'air, la pression augmente de $^1/_5$ d'atmosphère dans l'espace de quatre heures, et on était obligé d'évacuer avec les pompes le contenu de l'appareil pour en chasser l'air, ce qui entraîne toujours la perte d'une certaine quantité d'éther. La machine marche depuis 1868 sans qu'il y ait eu besoin de réparations importantes. La glace est vendue à Kurrache, en gros comme détail, au prix de 25 centimes la livre. Elle est conservée dans de la flanelle (moyen très-pratique). D'après Schwab, il se trouvait actuellement dans l'Indoustan trente de ces machines à glace, tant de grandes que de petites dimensions.

Carlsruhe, le 14 octobre 1875.

Chlore (1), — Brome, — Iode, — Fluor.

Par le docteur Ernst Mylius, de Ludwigshafen (Bade).

BROME

La production du brome qui s'était si rapidement développée à ses débuts, a diminué depuis quelques années en même temps que les applications de ce produit. On ne le préparait primitivement qu'avec les eaux-mères des salines, des marais salants et même de la mer Morte, riche en brome, mais trop éloignée des centres de consommation des produits chimiques. Plus tard, on a trouvé dans les eaux-mères des sels des mines de Stassfurt une quantité de brome suffisante pour satisfaire aux exigences de la consommation; cependant l'industrie de la potasse est restée prédominante dans ces mines, car le prix du brome ne dépasse guère les frais d'exploitation. La préparation du brome à Stassfurt date de 1865. Elle a été instituée par A. Franck.

Des sources abondantes de brome ont été découvertes dans l'Amérique du Nord et y sont exploitées avec succès. Leur produit arrive en Europe à l'état de bromure de potassium, le brome liquide étant reçu avec difficulté à bord des navires. Quelque considérable cependant que soit la production américaine, il n'est pas à craindre qu'elle puisse devenir dangereuse pour l'industrie du brome de stassfurt; c'est que, dans celle-ci, le brome est un produit secondaire de la fabrication des sels de potassium, tandis qu'en Amérique il est l'objet principal de l'exploitation.

C'est dans la médecine, la photographie et la chimie scientique que le brome trouve ses

---

(1) L'article Chlore ne nous ayant pas encore été remis par notre collaborateur chargé de le *résumer*, car une grande partie de ce qu'il contient a déjà paru dans le *Moniteur scientifique*, nous le publierons dans un autre numéro. Dr Q.

principaux emplois. L'espoir que l'on avait conçu de voir ses combinaisons avec les hydrocarbures remplacer les combinaisons analogues de l'iode, et trouver ainsi de nombreuses applications dans l'industrie des couleurs extraites de la houille, ne s'est pas réalisé, malgré la grande augmentation que le prix de l'iode a éprouvée. Il est vrai que A.-W. Hofmann a proposé un moyen de tourner la difficulté qu'opposait à l'emploi du bromure d'éthyle et du bromure de méthyle la grande volatilité de ces combinaisons. Ce moyen consiste à faire réagir simultanément sur les bases colorantes à méthyler ou à éthyler du bromure d'amyle, qui bout à une température supérieure (120 degrés), et de l'alcool méthylique ou éthylique; il en forme du bromure d'éthyle ou du bromure de méthyle, en même temps que de l'alcool amylique. Mais la faiblesse de réaction des bromures comparés aux iodures, le peu d'éclat des couleurs préparées avec les premiers, la difficulté de récupérer le brome aussi facilement que l'iode, le brome étant plus volatil, ne lui ont pas permis de faire à l'iode une concurrence sérieuse dans ce domaine. Cependant, il ne faut pas désespérer de voir le brome prendre le rang qui lui semblait assigné dans l'industrie des couleurs. Peut-être des essais mieux dirigés l'y placeront-ils quelques jours. Aujourd'hui encore quelques fabriques anglaises et allemandes se servent d'un mélange de bromure d'éthyle (qui bout à peu près à la même température que l'iodure de méthyle) et de bromure de méthyle. Quoi qu'il en soit, l'auteur sait de bonne source que l'industrie tinctoriale de Huddersfield et de Barmen consomme toujours de grandes quantités de brome de Stassfurt. On a employé le brome comme désinfectant pendant la guerre de sécession en Amérique et pendant la guerre franco-allemande, mais cet emploi ne s'est pas généralisé, malgré la constatation faite alors de la supériorité du brome, à ce point de vue, sur le chlorure de chaux. Le brome dans les hôpitaux présente un avantage notable sur le chlore, car il est moins nuisible aux organes respiratoires des malades.

Bien que le brome ne soit pas employé dans la grande industrie, on continue à en produire des quantités assez importantes.

Il résulte en effet d'un compte-rendu de Chandler (1) que, dans les années 1869 et 1870, la production annuelle était, dans l'Amérique seule, de 62,500 kilogrammes (lieux d'exploitation : Tarentum, Sligo, Natrona, Pomeray, Ohio, Kanawha). Strassfurt produisit en 1873 20,000 kilogrammes, la France et l'Angleterre ensemble fournirent autant.

Quant au procédé de fabrication, celui qui avait été usité précédemment ayant été reconnu trop coûteux (du moins pour l'Allemagne), on a adopté à Stassfurt la méthode des salines (Sbönebeck, Artern, Neusalz). Elle consiste dans les opérations suivantes : on concentre à 40 degrés de l'aréomètre de Baumé les eaux-mères de carnallite marquant 35 degrés à cet aréomètre, et débarrassées autant que possible du chlorure de calcium par le refroidissement. (Cependant, d'après Franck, il ne faut pas pousser la concentration jusqu'à ce point, car, dans ce cas, le liquide surchauffé par le contact avec le fond de la chaudière donne naissance à de l'acide bromhydrique, et par conséquent il se perd du brome.) Lorsque le liquide, en se refroidissant, descend à la température de 25 degrés, on voit cristalliser une grande quantité de chlorure de magnésium (Mg^2Cl^2), et la liqueur mère contient de 0.3 à 0.5 pour 100 (?) de brome à l'état de bromure de magnésium. On la mélange avec la quantité convenable de peroxyde de manganèse et d'acide chlorhydrique et on la chauffe, en y introduisant un courant de vapeur, dans un appareil de grès semblable à ceux dont on se sert pour la préparation du chlore. On condense dans un serpentin de plomb refroidi avec de l'eau les vapeurs rouges qui se dégagent un quart d'heure environ après l'introduction de la vapeur, et on reçoit le brome, à l'état liquide, dans des flacons de Woolf placés en avant de ce serpentin. On distille ce brome dans des cornues de verre pour opérer une première purification. On peut recharger environ six fois un appareil de grès dans l'espace de vingt-quatre heures. Pour achever la purification du brome, on agite ce liquide avec une solution de bromure de potassium : une quantité de brome équivalente à la quantité de chlore qui souille le produit est mise en liberté, et il se forme du chlorure de potassium (2).

---

(1) *Chemical News*, 1871, n° 586, p. 77.

(2) Les vapeurs de brome n'attaquent guère les serpentins de plomb, mais le brome liquide les détruit très-rapidement. Aussi Frank, d'après une communication qu'il a adressée à R. Wagner, se sert-il de ser-

Nous avons encore à mentionner quelques méthodes pour la préparation des bromures alcalins et alcalino-terreux.

Henner et de Hohenhausen préparent les bromures de calcium, baryum et strontium, en traitant par le brome les hydrates délayés dans l'eau, en évaporant jusqu'à cristallisation, et traitant ensuite la liqueur par l'alcool qui précipite le dernier reste de bromate. On retire le bromure du liquide, ou mieux on chauffe le bromate formé avec du charbon.

C. Wendler (1) conseille pour les bromures des métaux alcalino-terreux la réaction du brome sur les sulfites, méthode employée avec succès par R. Wagner pour obtenir les iodures des mêmes métaux.

Bœdeker (2) prépare les sels bromés de la manière suivante :

Il produit du bromure de soufre en traitant 20 parties fleur de soufre par 240 parties brome, puis il verse lentement ce bromure soit dans un lait de chaux formé de 140 parties de chaux caustique, soit dans une solution de baryte d'une composition correspondante. Au contact de l'hydrate alcalino-terreux, le bromure de soufre se décompose en donnant naissance à un bromure métallique et à un sulfate. On sépare le sulfate du liquide, après addition d'alcool si on a employé la chaux. Quant à la solution de bromure de calcium ou de baryum, on peut, soit en retirer les sels dissous, soit l'utiliser pour la préparation des divers bromures qu'on veut obtenir en la précipitant par les carbonates ou les sulfates y correspondant.

D'après Casthelaz (3), pour obtenir le bromure de sodium, on prépare d'abord du bromure d'ammonium en versant, par gouttes, du brome dans une solution d'ammoniaque, et on décompose ce bromure par une quantité équivalente de soude caustique ou de carbonate de soude.

Enfin Falières (4) fait remarquer que l'on peut affranchir le bromure de potassium d'une petite quantité d'iode qu'il peut renfermer, en agitant la solution avec du brome.

De tous ces procédés aucun n'est employé dans la fabrication sur une grande échelle.

On prépare en grand le bromure de potassium, par double décomposition entre la combinaison de bromure et de bromide de fer et le carbonate de potassium ; ou bien l'on conduit des vapeurs de brome dans une lessive de potasse, et l'on réduit par calcination avec de la poudre de charbon le chromate de potassium formé en même temps que le bromure. On réunit à dessein la préparation du bromure de potassium (et de bromure de fer) avec celle du brome. Déjà depuis l'année 1867, A. Franck condense le brome dans trois flacons de Woolf dont le premier (peu refroidi) reçoit le brome liquide, tandis que le second contient une lessive de bromure de potassium ou de bromure de fer, et le troisième de la lessive de potasse ou de la tournure de fer. Les vapeurs de brome, contenant du chlore, qui se dégagent du premier récipient peu refroidi, traversent la solution de bromure, lui abandonnent leur chlore en mettant du brome en liberté et pénètrent pures dans le troisième récipient renfermant la tournure de fer ou la lessive de potasse. On obtient immédiatement des bromures exempts d'impuretés.

Nous avons déjà dit qu'on prépare une grande partie du bromure de potassium au moyen de la combinaison de bromure et de bromide de fer. On peut la fabriquer sans se servir du brome condensé. Les fabricants de brome de Stassfurt la préparent eux-mêmes et la vendent sous forme de masse pâteuse, contenant de 65 à 70 pour 100 de brome. Comme on peut la conserver dans des vases de terre, de tôle et même de bois, elle permet de transporter le brome sous une forme très-commode, tandis que l'emballage et le transport du brome à l'état liquide sont chers et dangereux.

---

pentins d'argile. Pour séparer le brome du chlorure de brome (ces deux corps se forment simultanément), Frank évite de refroidir trop complétement et il conduit les produits les plus volatils (contenant le chlore) dans un vase où se trouve de la tournure de fer ou de la lessive de potasse. On soumet ensuite à une distillation fractionnée le brome du premier récipient. On le purifie ainsi du chlore et des bromures organiques difficilement volatils qu'il contient presque toujours.

(1) Wagner. *Jahresbericht*, 1863, p. 221.

(2) A. Faust. *Archiv. d. Pharmac.*, t. CLXXXI, p. 216.

(3) Casthelaz. *Moniteur scientifique*, 1870, p. 65.

(4) Wagner. *Jahresbericht*, 1872, p. 74.

On peut citer encore, parmi les préparations de brome, les mélanges salins artificiels préparés à l'instar des mélanges que donne l'évaporation des eaux de certaines sources d'établissements de bains. M. Frank, ainsi que les fabriques réunies de Leopoldshall, a exposé à Vienne de la lessive-mère et du sel de lessive-mère de Kreuznach, des *sels de bain* de Kösen, de Wittekind, etc.

L'auteur mentionne les mesures hygiéniques si importantes, grâce auxquelles il est possible de préserver des influences nuisibles du brome les ouvriers occupés à sa préparation. On a constaté que ces précautions garantissent complétement les ouvriers contre tout danger. Il est nécessaire avant tout de choisir des hommes qui aient les organes de la respiration bien développés et qui ne soient pas prédisposés à des douleurs asthmatiques ou à des affections catarrhales. Il faut proscrire rigoureusement l'usage des spiritueux, car l'irritation des muqueuses, occasionnée par eux, est excessivement dangereuse. Par contre, il faut conseiller l'usage abondant des aliments gras, tels que le beurre et le lard, et en général une nourriture substantielle.

On a constaté que les ouvriers ne se servent pas des respirateurs placés à leur disposition, et que c'est tout au plus si, pour transvaser de grandes quantités de brome, ils s'attachent un linge sur la bouche et sur le nez. On doit donc se préoccuper d'établir dans toutes les parties de la fabrique une puissante ventilation. C'est là une mesure de première importance. C'est grâce à son observation et à celle des règles diététiques susdites que l'on est parvenu à Stassfurt à entretenir la santé des ouvriers qui se sont abstenus de boissons spiritueuses, depuis huit ans qu'y dure la fabrication du brome.

M. W. Hoffmann a visité récemment les ateliers de la fabrique de brome à Stassfurt, ce qui lui permet d'ajouter à la description générale qui précède quelques détails particuliers, résultats de sa propre observation.

La distillation des eaux-mères de brome avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique s'opère dans de grands vases cubiques de pierre d'un seul morceau. Ils sont garnis de fer, qui s'oppose à la rupture. Ces vases ont en moyenne une capacité de 3 mètres cubes. A quelque distance du fond on a introduit une plaque percée de trous, faite de la même pierre, et sur laquelle on place des morceaux de bioxyde de manganèse de la grosseur d'une noix. La cuve de pierre est fermée par une énorme plaque de même nature. Cette plaque peut être soulevée au moyen d'une corde passant sur une poulie et reliée à un contre-poids. Un épais tube de grès servant à l'introduction de la vapeur d'eau est engagé dans cette plaque; elle est du reste pourvue d'un trou d'homme, ainsi que d'une ouverture par laquelle on verse la solution de bromure de magnésium et l'acide sulfurique étendu, et d'une autre ouverture par laquelle se dégagent les vapeurs de brome mises en liberté. Les pierres pouvant servir à la construction de ces appareils distillatoires sont rares; on eut beaucoup de peine à en trouver lorsque l'on commença la fabrication du brome à Stassfurt. Presque toutes les pierres essayées ne tardaient pas à laisser suinter le liquide qu'elles contenaient. Il fallut les goudronner pour remédier à cet inconvénient, mais il s'en présenta alors un autre : la transformation des hydrocarbures de goudron en dérivés bromés donna lieu à des pertes de brome considérables, et le brome lui-même fut souillé par des impuretés. A. Frank estime cette perte à environ 50 kilogrammes de brome pour chaque nouveau goudronnage. On a trouvé récemment, au voisinage de la porte de Westphalie, une pierre qui n'a pas besoin de cette préparation coûteuse et qui peut être employée directement. Cependant, le prix élevé de ces cuves de pierre a donné lieu depuis quelque temps à des essais dont le but est de remplacer les vases de pierre par des assemblages de grandes plaques de schiste, maintenues par des rubans de fer. Ces essais n'ont pas encore conduit à des résultats définitifs.

Les eaux bromurées se trouvent dans un grand réservoir situé au-dessus des appareils à distiller, et dans lequel elles peuvent être chauffées au moyen d'un serpentin à vapeur. Le niveau de l'eau est indiqué par un flotteur, auquel est fixée une corde qui passe sur une poulie et qui porte à son autre extrémité un poids glissant sur une échelle graduée. L'ouvrier qui charge les appareils est guidé dans ce travail par l'observation du mouvement de ce poids.

Le couvercle de pierre ferme par son propre poids; cependant on peut le charger. On

bouche ensuite les fentes avec de l'argile plastique. On soulève le couvercle au moyen d'un contre-poids; mais on n'exécute cette opération qu'au moment de recharger l'appareil avec du bioxyde de manganèse. On prend environ 4 quintaux de bioxyde; cette quantité suffit pour toute une série d'opérations. Toutes les espèces de bioxyde de manganèse ne conviennent pas. Le minéral de dureté moyenne est celui qui est préférable. Quant aux eaux bromurées et à l'acide sulfurique, on les verse par une des petites ouvertures du couvercle de pierre, et l'on renferme immédiatement cette ouverture au moyen d'un tampon d'argile que l'on charge de poids de fer.

Lorsque toutes les dispositions sont prises, on admet la vapeur d'eau, et aussitôt il se dégage des quantités considérables de vapeurs de brome par le tube de plomb engagé dans la seconde ouverture de la plaque de pierre. Ce tube de plomb est relié avec un serpentin entouré d'eau froide. Le brome se condense. Le serpentin primitif a été depuis longtemps remplacé par des appareils de grès. On se servait, en premier lieu, des serpentins de grès de la fabrique anglaise de poteries de Lambeth; on se sert maintenant d'appareils allemands, et l'on apprécie beaucoup ceux qui sont livrés par la maison Jannasch, de Bernburg. Le bout inférieur du serpentin de grès aboutit, par l'intermédiaire d'une allonge recourbée, à la tubulure moyenne d'un grand flacon de Woolf d'environ 8 litres de capacité. C'est là que se rassemblent le brome et l'eau bromée. Dans une des tubulures latérales est fixé un siphon de verre mobile, au moyen duquel on peut transvaser l'eau bromée dans des cruches de grès; de l'autre tubulure part un tube de verre recourbé, plongeant jusqu'au fond d'un vase de fer qui s'élargit en cône par le haut et qui est rempli d'eau et de tournure de fer. Les vapeurs de brome qui ne se sont pas condensées dans le flacon sont fixées par le fer. Le bromure de fer ainsi formé est impur; il contient du chlore. On le reverse dans l'appareil distillatoire, ainsi que l'eau bromée, à l'opération suivante.

Au début de la distillation, il ne se dégage que du brome; pendant les dernières périodes de l'opération, il se dégage d'abord du chlorure de brome et enfin, lorsqu'il n'y a plus de brome dans l'appareil, du chlore pur. A. Frank a fait exécuter une opération pour signaler à l'auteur les trois phases principales, faciles à distinguer par la couleur des gaz qui passent dans l'allonge de verre. Dans la fabrication industrielle normale, on pousse tout au plus l'opération jusqu'au dégagement du chlorure de brome. L'ouvrier, dans les fabriques de brome, reçoit, outre un salaire, une prime pour le brome qu'il a fourni; il est donc dans son intérêt d'exécuter un aussi grand nombre d'opérations que possible, et comme l'eau bromurée est à sa disposition en quantité suffisante, il cesse de distiller aussitôt que la production diminue. La quantité d'acide sulfurique que l'on fait couler dans l'appareil est calculée de manière à suffire pour mettre en liberté le brome contenu dans les eaux par lesquelles on remplace celles qui sont épuisées. Le brome obtenu ne devrait donc pas contenir de chlore. Mais dans la pratique on observe qu'il se dégage du brome dès les premières phases de l'opération, probablement à cause de l'imperfection du mélange des matières qui réagissent les unes sur les autres. On constate aussi vers la fin de l'opération qu'il se degage une quantité d'acide surprenante. Cet acide produit dans le vase de fer un dégagement d'hydrogène si abondant que la masse écume fortement. Pour éviter que le liquide en débordant n'occasionne des pertes de matière, on a, à une distance de quelques centimètres au-dessous du bord supérieur de ce vase, soudé un vaste rebord formant une large rigole où le liquide écumant se rassemble pour de là s'écouler, par une tubulure latérale, dans une cruche de grès. Une opération qui dure à peu près deux heures fournit de 20 à 25 kilogrammes de brome. Les deux fabriques de Stassfurt et de Leopoldshall sont organisées pour préparer 500 kilogrammes de brome en vingt-quatre heures; cependant on n'a pas encore jusqu'à présent produit cette quantité.

Les dispositions prises pour ventiler les ateliers où l'on fabrique le brome ne manquent pas d'intérêt. Le moment critique est celui où l'on vide les cuves de pierre contenant les eaux manganésifères qui ont servi à la préparation du brome, car ces eaux dégagent toujours beaucoup de chlore et de vapeurs de brome. Mais cette opération s'accomplit sans incommoder l'ouvrier. Le long des appareils à distiller s'étend un canal muré, à travers lequel la grande cheminée de la fabrique détermine un puissant courant d'air dans une direction op-

posée à celle de l'écoulement des eaux. Le canal est disposé de telle sorte que les orifices de décharge des cuves de pierre y aboutissent. Devant chaque cuve se trouve dans la maçonnerie du canal une coulisse que l'on tire quand on veut enlever le tampon. Le courant est si puissant que l'ouvrier n'est presque pas incommodé par les vapeurs qui se dégagent du liquide au moment de la vidange. On sent, à ne pas s'y méprendre, l'odeur du brome dans les ateliers, mais beaucoup moins qu'il n'arrive souvent dans les laboratoires scientifiques, lorsque l'on bromure des substances organiques.

Le brome qui vient d'être ainsi préparé contient toujours un peu de chlore, même lorsqu'on a eu soin, comme on le fait à Stassfurt, de chauffer légèrement le flacon de Woolf vers la fin de l'opération, afin de chasser dans la limaille de fer le chlorure de brome volatil. Il est donc nécessaire de le soumettre à une rectification. On opère cette rectification dans des cornues de verre de 15 litres de capacité environ. Ces cornues s'engagent dans des récipients de verre entourés d'eau froide. Tous les joints sont soigneusement bouchés. Chaque cornue repose dans une forme spéciale en sable fin afin de restreindre le dommage s'il survenait un accident, — et il est difficile d'éviter complétement ce danger. Il n'y a qu'une petite fraction aqueuse du produit de la distillation qui renferme du chlore; on la sépare et on la reverse dans les cuves de pierre. La rectification dure à peu près vingt-quatre heures.

L'atmosphère des ateliers de rectification est plus âcre que celle des locaux où se fait la première distillation, car il faut éviter soigneusement tout courant d'air. Cependant l'ouvrier n'a qu'à entrer périodiquement dans l'atelier. Du reste, des dispositions spéciales lui permettent de transvaser le brome des flacons de Woulf dans les cornues et des récipients dans les vases servant à l'expédition de ce produit, sans être exposé aux vapeurs qui se dégagent abondamment dans ces opérations. Le transvasement s'opère dans des caisses de bois où la grande cheminée de la fabrique détermine un violent courant d'air. Cependant les ouvriers acquièrent bientôt une telle dextérité et une telle assurance dans la pratique de ces manipulations, qu'ils se contentent de protéger les organes de la respiration au moyen d'un linge humide appliqué sur le visage, et qu'ils dédaignent souvent de recourir aux appareils ventilateurs qui sont à leur portée.

Le brome de Stassfurt est expédié dans de grandes bouteilles de verre de $2^k.5$. Les bouchons, bien ajustés à l'émeri, sont garnis avec de la cire, puis lutés avec de l'argile et maintenus avec du papier parchemin. On emballe dans une caisse quatre ou douze de ces bouteilles.

IODE

La consommation de l'iode s'est considérablement accrue dans ces derniers temps, par suite de l'emploi des hydrocarbures iodés dans l'industrie, aujourd'hui si développée, des couleurs d'aniline. La production de ce corps, qui n'existe dans la nature qu'en quantité relativement faible, ne pouvait marcher du même pas que sa consommation devenue très-grande, et il a dû nécessairement en résulter une augmentation de sa valeur commerciale. Ce qui a contribué aussi à son renchérissement, c'est que la principale source dont on le retire, les soudes et varechs de France et d'Angleterre, est devenue beaucoup moins productive pour l'exploitation. Auparavant, en effet, ces plantes fournissaient à l'industrie la majeure partie des sels de potassium dont elle a besoin; mais depuis que ces produits s'obtiennent secondairement dans l'industrie de Stassfurt, leur préparation avec les algues qui fournissent l'iode a perdu considérablement de son importance, et l'iode doit supporter une partie beaucoup plus grande des frais de son extraction. La découverte d'une nouvelle source d'iode dans les eaux-mères du salpêtre du Chili a fait espérer un instant que son prix diminuerait; mais la nouvelle exploitation, n'ayant pas tenu ce qu'elle avait semblé promettre, a été abandonnée.

De son côté, l'industrie a fait des efforts considérables pour pouvoir remplacer l'iode, en lui substituant le brome. Elle n'y a pas réussi; mais on est parvenu à produire de très-belles couleurs, bleu, violet et vert, sans emploi d'iode.

Le prix de l'iode n'a cependant pas encore diminué, parce que le procédé de la fabrication des couleurs sans iode n'est pas encore adopté dans tous les établissements.

L'iode est employé aussi dans la chimie scientifique, pour laquelle il est devenu d'une importance extrême; on en fait aussi usage dans la photographie et dans la médecine.

Quant aux sources d'iode, outre celle du salpêtre du Chili, dont nous avons parlé, on n'en a pas découvert de nouvelles; Leuchs (1) en a indiqué une dans les poussières des hauts-fourneaux, dans lesquelles, à côté d'autres sels solubles, se trouveraient des combinaisons iodées; dans l'usine de Rozenberg, près Sulzbach, il a trouvé, dans ces poussières, 0.034 d'iode; dans l'usine de Komoran, près Herzowitz, 0.042, et dans celle de Kreutzthal, 0.146; la première de ces fabriques pourrait, de cette manière, fournir annuellement 35 livres $^1/_2$ d'iode; mais cette production est évidemment insignifiante.

Aucune statistique n'a été établie relativement à la production générale de l'iode. On sait seulement que la plus grande partie en est tirée de l'Angleterre et de la France. En 1871, la Grande-Bretagne a fourni 114,799 livres d'iode, dont les $^9/_{10}$ appartiennent à Glasgow. Une des fabriques de cette ville (W. Paterson) a, en 1867, préparé à elle seule 120,000 livres. En France, la production était, en 1867, de 55,600 kilogrammes, donc un peu moins qu'en Angleterre.

Avec le salpêtre du Chili, on a produit, en 1868, 40 kilogrammes d'iode par jour, ce qui fait environ 300 quintaux par an. Cependant la quantité d'iode de cette provenance ne doit pas être aussi élevée; car, dans un échantillon d'iode chilien, Sticht n'a trouvé que 50 pour 100 d'iode.

Malgré les nombreux changements qu'on a proposé d'introduire dans la méthode d'extraction de l'iode, celle-ci n'a pas été notablement modifiée.

Dans son rapport sur l'Exposition de Londres de 1862, W.-A. Hoffmann a décrit le procédé d'exploitation des soudes de Stanford, qui, à cette époque, reçut un accueil chaleureux de la part des gens du métier et qui fut même récompensé par le jury de l'Exposition. Il consistait à distiller les fucus et à utiliser tous les produits de la distillation, ainsi que les résidus de charbon et de cendre. On obtenait ainsi, avec 20;000 quintaux de soude, 12,800 litres d'huile empyreumatique, 31,000 mètres cubes de gaz d'éclairage et 26 quintaux d'iode joints à d'autres produits secondaires moins importants. Cependant, malgré l'avenir que croyaient pouvoir lui prédire les hommes spéciaux, cette méthode n'a pas réussi dans la pratique. L'écueil contre lequel elle a échoué, ce fut le transport coûteux des algues, qui renferment peu de matières solides et entraînent beaucoup d'eau. Moride avait essayé de tourner cet inconvénient en conseillant de calciner les végétaux sur place dans des fourneaux portatifs, ce qui en diminuerait considérablement le poids; mais ce procédé n'en paraît pas moins être complétement abandonné.

L'extraction de l'iode des eaux-mères des soudes est restée ce qu'elle a été depuis longtemps, de sorte que nous n'avons pas à en parler. Les nouvelles méthodes qui ont été offertes n'ont pu rien changer à l'ancien mode de préparation. Parmi les nouveaux procédés, mentionnons cependant celui de Lauroy (2). On sature les eaux-mères des varechs avec de l'acide chlorhydrique, on enlève le précipité qui se forme et on traite la liqueur limpide par l'acide azotique et l'acide hypoazotique. L'iode se précipite, tandis que les bromures qui existent en même temps que lui ne sont pas décomposés.

L'extraction de l'iode du salpêtre du Chili a été pratiquée au commencement dans la fabrique de la Société des nitrières de Tarapaca, d'après un procédé de Thiercelin, qui, comme nous l'avons dit, donnait, en 1868, 40 kilogrammes d'iode par jour. Voici, en quelques mots, en quoi consiste ce procédé : On réduit l'acide iodique contenu dans les eaux-mères par la quantité exactement nécessaire d'acide sulfurique. On met l'iode précipité dans un grand vase en grès dont le fond est percé de trous et que l'on place sur un filtre de sable; on fait aussi écouler la plus grande partie de la solution saline qui baigne l'iode. On le retire ensuite avec des cuillers de grès pour l'introduire dans une caisse en plâtre à parois épaisses, où le reste du liquide est absorbé. L'iode ainsi obtenu peut être directement livré au commerce, ou bien on peut préalablement le soumettre à la sublimation. Plus tard, Thiercelin

(1) *Deutsche Industrie Zeitung*, 1868, p. 408.
(2) *Moniteur scientifique*, 1868, p. 1042.

employa, pour précipiter l'iode, l'acide nitrique qu'il préparait en enflammant un mélange de 5 parties d'azotate de soude et 1 partie de charbon (procédé de Duhamel pour préparer le carbonate de soude).

Enfin, Langbein dit qu'il obtenait l'iode, chez Gildmeister, par une méthode différente de celle de Thiercelin, laquelle, suivant lui, n'utilise pas l'iode qui existe à l'état d'iodure de sodium à côté de l'acide iodique. Or, le procédé Thiercelin n'encourt point ce reproche, vu que l'acide azotique décompose l'acide iodhydrique avec la plus grande facilité.

Les composés de l'iode sont peu employés dans la grande industrie, et, par suite, ne sont fabriqués qu'en faibles quantités. Les perfectionnements apportés à leur préparation ne sauraient, par conséquent, avoir un grand intérêt; c'est pourquoi nous n'en dirons ici que quelques mots.

Pour obtenir les iodures de potassium, calcium, lithium, on fait, d'après Liebig, réagir ensemble du phosphore amorphe, de l'iode et de l'eau, ce qui donne de l'acide iodhydrique, et on sature le liquide acide avec de la baryte caustique. Il se précipite du phosphate de baryum, et il reste en dissolution de l'iodure de baryum, avec lequel on peut produire un iodure quelconque en précipitant par un sulfate correspondant (Pettenkofer).

Wagner fait préparer les iodures en précipitant les sulfites par l'iode. Le sulfite de baryum est particulièrement propre à cet effet; délayé dans l'eau, il fournit avec l'iode de l'iodure de baryum et du sulfate de baryum qu'on utilise comme *blanc fixe*.

Une méthode beaucoup plus simple, cependant, est évidemment celle qui est depuis longtemps déjà suivie dans la pratique, et qui consiste à décomposer par l'iode le sulfure de baryum obtenu par la réduction du sulfate.

FLUOR

Le fluor, que l'on avait cru destiné à des applications industrielles considérables, n'a point répondu à l'espérance qu'on avait conçue de lui. Les nombreuses tentatives qui ont été faites pour lui créer un rang important dans l'industrie, sont toutes restées sans résultat. Entre autres essais, nous rappellerons celui de Weldon, qui proposait de préparer le carbonate de soude avec de l'acide fluorique. Il faisait décomposer le sulfate de soude par l'acide fluorique que l'on obtient en chauffant un mélange de fluorure de magnésium et d'acide sulfurique ou en décomposant le fluorure de sodium par de la vapeur d'eau surchauffée. Le sulfate neutre de soude se divise en sulfate acide qui reste dissous et en fluorure de sodium qui se précipite. Le fluorure de sodium est transformé en acide fluorique et en hydrate de sodium par de la vapeur surchauffée, ou en hydrate de sodium et fluorure de magnésium par la magnésie. La magnésie nécessaire pour cela s'obtient en calcinant le sel marin avec du sulfate ($MgSO^4 + H^2O$); il se forme de la magnésie, de l'acide chlorhydrique et du sulfate de soude, lequel, ainsi qu'on l'a dit, sert à préparer le fluorure de sodium. Le fluorure de magnésium, formé comme on vient de le dire, sert à préparer l'acide fluorique. Pour cela, on le chauffe avec le sulfate acide de soude obtenu dans la première opération; il se forme du sulfate de magnésium, du sulfate de soude neutre et de l'acide fluorhydrique; ce dernier peut de nouveau être employé à décomposer le sulfate de soude. Les matériaux qui servent à transformer le sel marin en carbonate de soude sont tous régénérés, de sorte qu'il n'y a en réalité de dépensé que le sel marin et le combustible. D'après l'inventeur, les frais de fabrication seraient moindres que dans le procédé de Le Blanc (?).

Weldon présente un procédé plus simple, selon lui; c'est de décomposer le sel marin en sulfate de soude et en acide chlorhydrique, au moyen du sulfate acide de soude, à la chaleur rouge; on scinde, au moyen de l'acide fluorique, le sulfate de soude dissous dans l'eau en fluorure de sodium et en sulfate acide; puis on reproduit l'acide fluorique en traitant le fluorure de sodium par de la vapeur d'eau surchauffée; le produit final de cette chaîne de transformations est l'hydrate de soude. Ce procédé n'a pas été adopté dans la pratique.

Nous rappellerons aussi ce fait intéressant qu'en 1867, à l'Exposition de Paris, Tessié du Mottay a exposé des quantités considérables de silicofluorure de baryum, de carbonate de soude et de soude caustique obtenues avec du fluorure de silicium et de l'acide hydrofluo-

silicique. Cet acide avait été préparé par un procédé de F. Bolhe, basé sur les observations de Bredberg (1829) et de Berthier (1835), et qui consiste à fondre, dans un haut-fourneau, du spathfluor avec du charbon et de recevoir dans l'eau les vapeurs chargées de fluorure de silicium.

Enfin, Christy et Bobrownicki ont pris tout récemment un brevet, en Angleterre, pour l'extraction de l'ammoniaque des eaux ammoniacales au moyen de l'acide hydrofluosilicique. Ils précipitent l'ammoniaque par l'acide fluosilicique et décomposent le précipité par la chaux caustique sans emploi de chaleur. Ce nouvel essai d'introduire un composé du silicium dans l'industrie chimique aura-t-il un meilleur sort que ceux qui l'ont précédé? C'est ce que l'avenir nous dira. Dans tous les cas, c'est grâce à ce procédé qu'il est depuis cinq ou six ans de nouveau question du fluor dans la littérature de la chimie industrielle.

On peut dire que les composés du fluor sont poursuivis par le sort. Même la gravure sur verre, pour laquelle l'acide fluorhydrique ne semblait devoir craindre aucune concurrence, vient de lui être disputée par une récente invention américaine. B.-C. Tilghmann a découvert qu'on peut corroder le verre et toute autre substance fragile au moyen d'un jet de sable lancé avec force contre la surface. On communique au sable sa vitesse au moyen d'un courant d'air ou d'un jet de vapeur lorsqu'on veut obtenir des effets considérables. La vapeur traverse une lentille dans l'axe de laquelle est un tuyau d'environ $3^{mm}.7$ de diamètre dans lequel est amené le sable; la force du courant chasse le sable du tube et le lance sur la surface vitrée. Par ce moyen, le verre et les corps semblables sont usés très-rapidement; les corps élastiques ou durs, au contraire, n'en peuvent être entamés. On peut donc, en se servant de patrons en caoutchouc, fer, etc., reproduire des dessins à volonté.

Les effets du sable ainsi employé sont tout à fait surprenants; chacun a pu s'en convaincre par ses propres yeux à l'Exposition de Vienne. Non-seulement on produit ainsi très-rapidement sur verre des dessins, lettres, etc., mais avec un jet de vapeur, sous une pression d'environ 7.5 kilogrammes, on enlève en une minute 27 centimètres cubes de granit, 72 centimètres cubes de marbre, 179 centimètres cubes de gravier; de sorte que, dans le travail des objets d'art en pierre, ce procédé peut venir puissamment en aide au ciseau. Le sable produit les mêmes effets sur des corps beaucoup plus durs que lui. Ainsi, avec une pression de vapeur de $21^{k}.9$ sur 1 centimètre cube, on a pu, dans l'espace de cinq minutes, perforer un corindon de 39 millimètres d'épaisseur.

Ce procédé pourra, avec le concours de la photographie, devenir d'une grande utilité pour la vulgarisation des dessins.

Pour la corrosion de grandes surfaces, l'acide fluorhydrique ne pourra évidemment pas lutter avec le sable, mais il sera toujours employé pour les travaux délicats, comme, par exemple, la graduation des instruments de précision.

REVUE DE NOUVELLES MÉTHODES D'ANALYSE

Par M. Aug. Guerout.

Sur le dosage de l'azote.

Par M. S.-W. Johnson.

La préparation de la chaux sodée, telle qu'on l'emploie actuellement dans le procédé de Will et Warrentrapp, est, comme l'on sait, une opération tédieuse et difficile. L'évaporation à sec du mélange de chaux et de lessive de soude, et particulièrement la calcination et la pulvérisation de la masse desséchée, demandent un temps très-long, et il faut en outre une certaine habitude pour obtenir un produit suffisamment fusible et qui ne contienne pas trop d'humidité.

L'auteur a cherché à éviter ces inconvénients en remplaçant la chaux sodée par un mélange de chaux hydratée avec du carbonate ou du sulfate de soude. Il a pensé qu'à une tempéra-

ture élevée ces composés échangeraient leurs radicaux, et qu'il se formerait alors de la soude caustique et du carbonate ou du sulfate de chaux. Ses recherches ont confirmé ces prévisions. Il rapporte dans son Mémoire toute une longue série de dosages qu'il serait trop long de reproduire ici, mais qui démontrent pleinement que l'on peut avec avantage substituer à la chaux sodée dans le dosage de l'azote un mélange de chaux éteinte avec du carbonate ou du sulfate de soude. De ces deux derniers corps, il donne cependant la préférence au carbonate, qui se mélange plus aisément avec la chaux.

Le mélange qu'il propose de substituer à la chaux sodée se compose donc de chaux éteinte et de carbonate de soude employés à volumes égaux. On prépare le carbonate de soude soit en calcinant le bicarbonate pur du commerce jusqu'à ce qu'il ne dégage plus d'humidité, soit en laissant s'effleurir dans un vase recouvert seulement de papier des cristaux lavés de carbonate neutre. Quant à la chaux éteinte, on la fait également sécher de manière à en chasser tout excès d'eau. Après avoir bien pulvérisé ces corps, on les mêle et on les passe à plusieurs reprises à travers un tamis. De cette façon le mélange est des plus intimes : on le conserve pour l'usage dans des flacons bien bouchés.

Donnons en terminant, pour permettre de juger du procédé, les résultats numériques de quelques dosages effectués avec cette nouvelle chaux sodée :

Corps analysés.	Azote trouvé.	Azote calculé.
Acide hippurique.....	7.60 pour 100.	7.80
Prussiate jaune anhydre.	22.80 —	22.80
		Trouvé avec la chaux sodée ordinaire.
Détritus de poisson.....	8.25 —	8.20

Analyse des mélanges de mono et de bicarbonates.

Par M. A. Mebus.

Les méthodes employées pour le dosage du mono et du bicarbonate dans un mélange de ces deux sels, par exemple dans le bicarbonate de soude du commerce, consistent en un titrage direct de l'alcali total et en un dosage de l'acide carbonique total ou seulement de la moitié de l'acide carbonique du bicarbonate. Le dosage de l'acide carbonique se fait soit par les pesées, soit par les méthodes volumétriques; dans ce dernier cas, on précipite la solution par de l'ammoniaque et du chlorure de baryum ou de calcium, et on titre par l'acide nitrique normal le précipité bien lavé à l'abri du contact de l'air. Le lavage de ce précipité aussi bien que le dosage de l'acide carbonique par pesées, dans un appareil *ad hoc*, sont des opérations longues et ennuyeuses. La meilleure des méthodes en usage consiste à précipiter tout l'acide carbonique au moyen d'une solution titrée de baryte caustique, et à titrer ensuite au moyen d'un acide l'alcali libre (excès de baryte et soude mise en liberté) contenu dans la liqueur. La différence, la perte en alcali, correspond au deuxième équivalent d'acide carbonique du bicarbonate. Cette méthode a l'inconvénient d'exiger l'emploi de grandes quantités de liqueurs titrées. En outre, le nombre représentant le monocarbonate est obtenu par différence, et par conséquent d'autant plus sujet à erreur que le produit examiné contient plus de bicarbonate. Or, on sait que d'ordinaire on n'a à rechercher que de petites quantités de monocarbonate dans du bicarbonate.

L'auteur propose le procédé suivant dans lequel le dosage de l'acide carbonique total ou de la moitié de l'acide du bicarbonate est remplacé par celui de l'alcali du monocarbonate.

On pèse deux portions égales du mélange à essayer, et dans l'une on dose l'alcali total au moyen d'un acide titré. Dans la solution de l'autre portion, on verse une liqueur titrée de soude caustique, parfaitement exempte d'acide carbonique et en quantité correspondante au titre trouvé, c'est-à-dire que l'on doit ajouter à la liqueur autant d'équivalents d'alcali qu'on vient de trouver qu'elle en contient. De cet alcali ainsi ajouté, une portion se combine avec la moitié de l'acide carbonique du bicarbonate et le reste, qui est en quantité précisément égale ou équivalente (suivant que la base ajoutée est identique ou différente à la base des sels

à essayer) à l'alcali du monocarbonate, demeure à l'état libre dans la liqueur. On précipite alors cette solution par un excès de chlorure de baryum ou de calcium; on élimine ainsi les carbonates à l'état de carbonates de baryte et de chaux, et, après filtration, il ne reste plus dans le liquide que du chlorure de baryum ou calcium en excès, du chlorure de sodium et la quantité de soude caustique libre, et qui représente une quantité d'alcali équivalente à celle du monocarbonate. Il n'y a plus qu'à prélever une fraction déterminée de ce liquide et à y doser l'alcali libre. On a ainsi l'alcali du monocarbonate, et en le retranchant de l'alcali total précédemment trouvé, on a l'alcali du bicarbonate.

Pour contrôler sa méthode, l'auteur a mélangé 5 grammes de bicarbonate de soude pur avec 0gr.265 de carbonate de soude également pur; il a obtenu ainsi un mélange composé de 94.967 pour 100 de bicarbonate et de 5.033 pour 100 de monocarbonate. Ce mélange exige pour sa neutralisation 64cc.5 d'acide normal. Un mélange semblable fut additionné de 64cc.5 d'alcali normal; on y ajouta un excès de chlorure de baryum, on étendit la liqueur jusqu'à 250 centimètres cubes et on filtra. 150 centimètres cubes de la liqueur filtrée exigèrent pour leur neutralisation 30cc.6 au $^1/_{10}$, soit, pour la totalité du liquide, 51 centimètres cubes qui correspondent à 0gr.270 de carbonate neutre de soude.

Les résultats étaient donc les suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Monocarbonate.....	5.117	5.033
Bicarbonate.....	97.770	94.967

Sur une nouvelle méthode de dosage volumétrique de l'argent.

Par M. J. Volhard.

Ce procédé fort ingénieux, et qui semble devoir passer rapidement dans la pratique, repose sur ce fait que les sulfocyanures alcalins solubles produisent dans les solutions acides d'argent un précipité blanc caillebotté de sulfocyanure d'argent, présentant toutes les propriétés du chlorure d'argent; comme ce dernier, il est insoluble dans l'eau et les acides étendus; de sorte que si l'on a ajouté assez de sulfocyanure soluble, la liqueur séparée par filtration du précipité de sulfocyanure d'argent n'est troublée ni par une nouvelle quantité de précipitant, ni par l'acide chlorhydrique ou le chlorure de sodium. La solution rouge sang de sulfocyanure de fer précipite également les solutions argentifères en perdant immédiatement sa couleur. Si donc on verse goutte à goutte une solution de sulfocyanure de potassium ou d'ammonium dans une solution acide d'argent à laquelle on a ajouté un peu de sulfate de peroxyde de fer, chaque goutte de sulfocyanure produit en tombant un nuage rouge de sang, mais cette coloraton disparaît aussitôt si l'on a soin d'agiter le mélange, et ce dernier reprend sa teinte laiteuse. Ce n'est que lorsque tout l'argent a été précipité que la couleur rouge devient permanente. La grande intensité de cette coloration rend sensible la présence des moindres traces de sulfocyanure alcalin en excès. Il est clair maintenant que si la solution de sulfocyanure alcalin est titrée, elle pourra servir à doser la quantité d'argent contenue dans la solution métallique.

Pour préparer cette liqueur titrée, l'auteur se sert du sulfocyanure d'ammonium. Ce sel étant fort hygroscopique, on ne peut guère le peser, et l'on est forcé de préparer empiriquement la solution. Pour cela, on prépare d'abord une liqueur titrée d'argent en dissolvant 10gr.8 ($^1/_{10}$ d'équivalent) d'argent dans de l'acide nitrique pur et amenant le volume du liquide à 1 litre. D'un autre côté, on dissout environ 8 grammes de sulfocyanure d'ammonium dans 1 litre d'eau. On verse dans un verre 10 centimètres cubes de la solution d'argent, puis 5 centimètres cubes d'une solution de persulfate de fer (contenant environ 50 grammes de peroxyde par litre), et enfin 150 à 200 centimètres cubes d'eau. On fait couler alors dans ce verre, au moyen d'une burette graduée, la solution de sulfocyanure d'ammonium jusqu'à ce que le liquide ait pris une teinte rougeâtre permanente. La réaction est si sensible que dès la première opération on n'ajoute jamais plus d'une goutte de trop, et que, si l'on répète le titrage à plusieurs reprises, on arrive toujours à des nombres parfaitement concordants.

Il est facile alors de calculer à combien d'argent correspond chaque centimètre cube ou dixième de centimètre cube de la solution de sulfocyanure d'ammonium, et l'on peut, si on le préfère, amener cette dernière, par une addition d'eau, à un titre tel que la simple lecture des divisions de la burette donne le nombre exprimant la quantité d'argent correspondante. Il est bon, au moment de se servir de la solution titrée de sulfocyanure alcalin, de la vérifier de nouveau, soit au moyen de la liqueur argentine décrite plus haut, soit au moyen d'une solution obtenue en dissolvant 1 gramme d'argent pur dans 8 à 10 centimètres cubes d'acide nitrique, chauffant au bain de sable pour chasser toute trace de vapeurs nitreuses, et ajoutant enfin 5 centimètres cubes de persulfate de fer et environ 200 centimètres cubes d'eau.

Pour déterminer, au moyen de cette liqueur titrée, la quantité d'argent contenue dans un alliage, on dissout 1 gramme ou $^1/_2$ gramme de cet alliage dans l'acide nitrique, et on opère comme nous l'avons indiqué plus haut pour l'argent pur.

La teneur en cuivre des alliages est, jusqu'à une certaine limite, sans influence sur l'exactitude du procédé. L'auteur a trouvé que sa méthode permet de doser encore l'argent dans un alliage contenant jusqu'à 70 pour 100 de cuivre; mais, lorsque le métal ne contient plus que 20 pour 100 d'argent, il faut déjà une certaine habitude pour reconnaître quand l'opération est finie. Avec les alliages contenant moins de 20 pour 100 d'argent, le procédé est complétement inapplicable, soit à cause de la couleur bleue du cuivre, soit à cause de quelque réaction secondaire.

On pourrait, dans ce cas, ajouter à l'alliage à essayer une quantité connue d'argent pur, mais l'auteur préfère lever la difficulé d'une autre manière :

Lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré, le sulfocyanure d'argent se décompose; le sulfocyanogène est détruit et l'argent se dissout à l'état de sulfate. C'est sur cette réaction que repose le procédé de titrage adopté par M. Volhard pour les alliages pauvres en argent. On titre comme d'ordinaire et on ajoute du sulfocyanure d'ammonium jusqu'à ce que la liqueur soit parfaitement rouge. On laisse reposer; le précipité se dépose très-rapidement, et, au moyen d'un siphon filtrant (filtre Carmichael) (1), on enlève aisément la presque totalité du liquide; il ne reste alors dans le précipité pâteux qu'une quantité insignifiante de cuivre. Sur ce précipité on verse de l'acide sulfurique concentré et on chauffe au bain de sable.

Le sulfocyanure d'argent se décompose avec effervescence, il se dégage de l'acide cyanhydrique et sans doute aussi de l'oxysulfure de carbone, puis de l'acide sulfureux. Au bout de quelques minutes le précipité devient noir et se contracte. Si l'on ajoute alors quelques gouttes d'acide nitrique il se dissout rapidement et en totalité. On chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses et que le liquide soit parfaitement incolore; on ajoute du persulfate de fer, on étend d'eau et l'on titre avec le sulfocyanure d'ammonium. On obtient alors des résultats parfaitement satisfaisants.

M. Volhard affirme que cette méthode est au moins aussi exacte que celle de Gay-Lussac, et il est facile de voir qu'elle est beaucoup plus simple et d'une exécution plus rapide. Il lui reste encore, dit-il, quelques questions à élucider; à s'assurer, par exemple, si la solution de sulfocyanure d'ammonium garde bien son titre et à voir si on ne pourrait pas substituer à ce cyanure un sel moins hygroscopique.

Enfin, il cherche, pour le cas des alliages pauvres en argent, un procédé plus expéditif que celui que nous venons d'indiquer. Il espère y arriver en se basant sur la réaction suivante : Lorsque l'on précipite par le prussiate jaune une liqueur contenant du cuivre et de l'argent, le cuivre ne se précipite qu'après que tout l'argent a été précipité, mais la couleur rouge du ferrocyanure de cuivre ne tranche pas assez sur la teinte presque transparente du ferrocyanure d'argent. Si, au contraire, on verse dans le mélange une quantité de prussiate jaune insuffisante pour précipiter tout l'argent et que l'on achève sa précipitation au moyen d'acide chlorhydrique étendu et titré, le moindre excès d'acide chlorhydrique décomposera un peu de ferrocyanure d'argent et il se formera en conséquence du ferrocyanure de cuivre dont la teinte rouge sera très-visible grâce à la présence du chlorure d'argent.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, novembre 1873.

Ajoutons enfin que le procédé de dosage par les sulfocyanures est susceptible d'être appliqué au titrage de corps tels que le chlore, le brome, l'iode. Il suffit dans ce cas de précipiter ces corps par un excès d'une solution titrée d'argent et de déterminer cet excès au moyen du sulfocyanure. C'est surtout pour le dosage de ces éléments dans les composés organiques que cette nouvelle méthode pourra être appelée à remplir une lacune.

Dosage du chlore, du brome et de l'iode dans les composés organiques.

Par M. E. Kopp.

En comparaison de l'ancienne méthode de dosage du chlore et de ses congénères par la chaux vive, la méthode de Carius (oxydation par l'acide nitrique dans des tubes fermés et précipitation par le nitrate d'argent) constituait un progrès réel et incontestable. Cependant dans certains cas cette dernière méthode présente d'assez grandes difficultés. Ainsi, les composés qui, en même temps que le chlore, le brome ou l'iode, contiennent le groupe AzO^2, présentent une grande résistance à l'oxydation. Il faut employer de l'acide très-concentré et une température élevée, de sorte que souvent les tubes éclatent. Dans ces cas et aussi dans les cas ordinaires, l'auteur recommande la méthode suivante :

On prend un tube de 60 centimètres de long et de 5 à 6 millimètres de diamètre intérieur et fermé à la lampe à une de ses extrémités; on peut se servir pour cela d'un bout de tube à dégagement un peu épais. Pour pouvoir régler plus facilement la décomposition de la substance organique, on la mêle intimement avec de l'oxyde de fer pur, préparé par la calcination du sulfate cristallisé ; on introduit ce mélange sans le tasser dans le tube où il doit occuper une longeur de 12 à 18 centimètres ; on balaye ensuite le tube avec un peu d'oxyde de fer pur et on introduit à la suite, sur une longueur de 20 à 25 centimètres, plusieurs spirales étroites de fil de fer assez fin ; on remplit le reste du tube de croûtes poreuses de carbonate de soude anhydre. On chauffe d'abord au rouge la partie du tube où se trouvent les spirales de fer et on continue à chauffer en s'approchant graduellement de l'extrémité fermée du tube et jusqu'à ce qu'on l'ait atteinte. A cette température, la matière organique est décomposée par le peroxyde de fer et les portions qui pourraient se trouver volatilisées sont décomposées sûrement par les spirales de fer rouge ; quelle que soit la forme sous laquelle le chlore, le brome ou l'iode se dégagent, ils sont arrêtés par le fer porté au rouge et forment avec lui les composés peu volatiles $FeCl^2$, $FeBr^2$, FeI^2. Les traces de Fe^2Cl^6, Fe^2Br^6, etc., qui pourraient se trouver volatilisées, sont arrêtées par le carbonate alcalin. L'opération est relativement rapide. Après refroidissement on nettoie le tube à l'extérieur, on le brise sur un papier et on place les fragments dans un matras contenant un peu d'eau distillée, que l'on porte à l'ébullition. Les chlorures, bromures et iodures sont décomposés par le carbonate alcalin. On filtre, on lave, on sature par l'acide azotique et on précipite par le nitrate d'argent. Dans la plupart des cas, le volume total du liquide ne dépasse pas 40 centimètres cubes.

Recherche de l'essence de térébenthine ou de romarin dans les huiles à graisser les machines.

Par M. Burstynn.

On sait que l'huile d'olive destinée au graissage des machines est souvent additionnée d'essences de térébenthine ou de romarin pour empêcher les ouvriers de s'en servir aux usages alimentaires. De là la nécessité pour le chimiste de pouvoir reconnaître la présence de ces essences dans les huiles. Les réactions ordinaires des essences ne suffisent pas, car elles sont en très-faible quantité dans une grande masse d'huile, de sorte que les réactions se trouvent masquées. Celle même des réactions de la térébenthine qui, d'après M. Burstynn, est la plus sensible, le bleuissement de l'amidon ioduré, ne se produit plus dans ce cas parce que l'essence a été désozonisée par le contact de l'huile. Les recherches de l'auteur l'ont amené à imaginer la méthode suivante qu'il a employée avec un plein succès.

On agite l'huile d'olive avec son égal volume d'alcool à 90 degrés; ce liquide s'empare d'une très-faible quantité d'huile et des acides gras libres en présence. et si l'huile contient des essences de térébenthine ou de romarin, ces produits passent en majeure partie dans la solution alcoolique. Au bout de quelques heures de repos, l'huile et le liquide alcoolique sont complétement séparés et ce dernier, qui surnage au-dessus de l'huile, peut être enlevé au moyen d'un siphon. Il contient donc les acides gras et les essences; pour séparer ces deux sortes de produits; on soumet le liquide à la distillation au bain-marie; les essences sont entrainées par la vapeur d'alcool et passent en majeure partie dans les premières portions que l'on recueille. Le peu d'huile dissoute et les acides gras restent dans la cornue. On a donc affaire, dans le liquide distillé, à une simple solution alcoolique d'essences dans laquelle on peut aisément constater leur présence. Lorsque la quantité d'essence contenue dans le liquide alcoolique n'est pas inférieure à 0.1 pour 100 en volume, en étendant d'eau le liquide il se produit un trouble. Si la quantité d'essence est inférieure à 0.1 pour 100, la liqueur reste claire. Dans ce cas, si l'on ajoute à cette solution étendue quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, il se produit à la surface de séparation des deux liquides une coloration rouge rose très-nette. Cette dernière réaction est très-sensible et se produit même lorsque la solution alcoolique ne contient qu'un dix-millième d'essence. Lorsque les huiles volatiles sont en quantité assez notable dans le liquide, l'acide sulfurique tombe au fond du tube à essai coloré en rose. L'essence de térébenthine et celle de romarin ne sont différenciées dans cette réaction que par une faible différence de teinte.

L'auteur a essayé son procédé sur des mélanges préparés par lui-même et il a constaté qu'avec de l'huile contenant en volume seulement 0.3 pour 100 d'essence le liquide alcoolique distillé se trouble lorsqu'on l'étend d'eau. Au-dessous de cette proportion il ne se produit plus de trouble, mais l'acide sulfurique décèle encore de 0.05 à 0.02 pour 100 d'essence dans l'huile.

Quant à distinguer l'essence de térébenthine de celle de romarin, on ne peut le faire que par l'odeur; elle est surtout marquée quand on étend d'eau le liquide alcoolique.

Il va sans dire que l'on décélerait de la même manière la présence dans l'huile des autres essences.

Dosage de la quantité d'acide contenue dans les huiles grasses.

Par M. Burstynn.

La valeur d'une huile grasse, de l'huile d'olive par exemple, comme agent lubréfiant dépend principalement de sa teneur en acide. Il en est ainsi non-seulement parce que la quantité d'acide contenue dans une huile détermine l'action corrosive qu'elle exerce sur les axes et les coussinets, mais encore parce que de cette teneur en acide dépendent aussi d'autres propretés de l'huile, sa fluidité, sa facilité de conservation, sa pureté et son pouvoir lubréfiant. Il est donc important de pouvoir déterminer le degré d'acidité de toute huile destinée au graissage des machines. Voici le procédé qu'emploi à cet effet depuis deux ans M. Burstynn.

Dans une éprouvette à pied, bouchée à l'émeri, on introduit des volumes égaux de l'huile à essayer et d'alcool marquant de 88 à 90. On ferme le vase et on agite fortement, puis on laisse reposer. Au bout de deux à trois jours, l'alcool surnage en couche parfaitement claire; il contient alors les acides gras libres, et une très-faible quantité d'huile. On prélève à l'aide d'une pipette 25 centimètres cubes de cette liqueur alcoolique, on ajoute à ces 25 centimètres cubes quelques gouttes de solution alcoolique de curcuma et on titre avec une *solution normale* de potasse caustique; le passage du jaune au rouge brun se fait avec la plus grande netteté. Le nombre de centimètres cubes de solution potassique employés, multiplié par 4, indique combien 100 centimètres cubes de l'huile en expérience exigent de liqueur alcaline pour la neutralisation des acides libres qu'ils contiennent. Comme l'acidité de l'huile n'est pas due à un acide unique, mais à un mélange d'acides, on ne peut pas transformer en poids le résultat obtenu. Le nombre trouvé, qui représente des centimètres cubes de solution normale de potasse, permet cependant de calculer à quel poids d'un quelconque des

acides présents est équivalente l'acidité totale du mélange, et l'auteur propose en conséquence de considérer ce nombre de centimètres cubes comme l'expression de l'acidité de l'huile et de le désigner par le nom de *degrés d'acidité*. Une huile à 3 degrés d'acidité serait par exemple une huile dont 100 centimètres cubes contiendraient une quantité d'acides neutralisant exactement 3 centimètres cubes de solution normale de potasse, ou correspondant à $3 \times 36.5 = 109$ milligrammes 5 d'acide chlorhydrique. Le degré d'acidité de l'huile se trouve ainsi exprimé d'une façon tout à fait pratique.

L'auteur a appliqué ce procédé à l'étude d'un grand nombre d'échantillons d'huile et il a trouvé que les huiles d'olives du commerce présentent une acidité variant depuis 0.4 jusqu'à 12 degrés.

Comme les essais volumétriques demandent une certaine habileté de main, M. Burstynn, dans le but de permettre aux fabricants et aux mécaniciens de faire l'essai des huiles au point de vue de l'acidité, propose, au lieu de titrer le liquide alcoolique chargé d'acides gras, de prendre sa densité. Il s'est assuré qu'en agitant, dans les conditions ci-dessus énoncées, de l'alcool d'une densité de 0.8300 avec des huiles marquant par la méthode alcalimétrique 0.8 — 2.2 — 2.8 — 4.6 — 7.8 et 8.8 degrés d'acidité, les densités des solutions alcooliques obtenues sont respectivement 0.8324 — 0.8328 — 0.8330 — 0.8336 — 0.8345 et 0.8347.

Le mode d'opérer serait le même que précédemment. Après avoir agité l'huile avec l'alcool, on laisserait déposer et on plongerait dans la couche surnageante un aréomètre très-sensible et de dimensions telles qu'il ne puisse pas s'enfoncer jusqu'à la couche d'huile. Le même aréomètre ayant été plongé précédemment dans l'alcool non chargé d'acides, la différence de densité permettrait de juger du degré d'acidité et il n'y aurait pas à faire de correction de température.

Dosage volumétrique de l'orcine.

Par M. S. Reymann.

L'auteur propose pour doser l'orcine dans une solution aqueuse de ce corps, un procédé reposant sur l'action du brome sur l'orcine.

On sait qu'une solution étendue d'orcine, traitée par l'eau bromée, se colore en jaune en donnant naissance à de la monobromorcine :

$$\underbrace{C^7H^8O^2}_{\text{Orcine.}} + Br^2 = \underbrace{HBr}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{bromhydrique.}}} + \underbrace{C^7H^7BrO^2}_{\text{Monobromorcine.}}$$

Si l'on ajoute une nouvelle quantité d'eau bromée, le précipité en suspension dans le liquide prend une teinte blanchâtre passagère et se colore ensuite définitivement en jaune ; il s'est formé de la tribromorcine, d'après l'équation :

$$\underbrace{C^7H^7BrO^2}_{\text{Monobromorcine.}} + 2Br^2 = HBr + \underbrace{C^7H^7Br^3O^2}_{\text{Tribromorcine.}}$$

Cette transformation de l'orcine en tribromorcine est très-nette, et d'après les données de l'analyse, elle est presque complète ; la résine indiquée par Stenhouse ne se forme que lorsqu'on fait agir le brome lui-même sur une solution concentrée d'orcine.

L'auteur a essayé d'appliquer cette réaction au dosage de l'orcine. Voici comment il opère : Il dissout dans de l'eau de l'orcine parfaitement pure, et il ajoute à cette solution étendue de l'eau de brome dont il détermine le titre au moment même ; il continue l'addition d'eau de brome jusqu'à ce que le précipité ait pris la teinte jaune finale et qu'après une agitation de quelques minutes dans un flacon bouché à l'émeri, le mélange répande une légère odeur de brome ; il ajoute alors une certaine quantité de solution d'iodure de potassium et détermine ensuite par l'hyposulfite de soude la quantité d'iode mise en liberté par l'excès de brome. Un calcul très-simple fait connaître combien de brome a été employé à la formation de la tribromorcine, et par suite combien il y a d'orcine dans le liquide.

Dans la première expérience,	au lieu de	0.032,	il a trouvé 0.0315
— deuxième	—	—	0.03147
— troisième	—	—	0.0311
— quatrième	—	—	0.03244
— cinquième	—	—	0.0314

L'auteur a vérifié sa méthode en opérant à plusieurs reprises sur 10 centimètres cubes de solution d'orcine contenant 0^{gr}.032 d'orcine.

La détermination 1 a été faite en présence de l'erythrite, la détermination 2 en présence de l'érythrite et du chlorure de calcium, la détermination 5 en présence de l'érythrite du chlorure de calcium et d'un peu de matière colorante (caramel).

En traitant de cette manière l'extrait liquide préparé avec les lichens du commerce on peut, d'après l'auteur, apprécier leur valeur commerciale relative; mais comme l'orcine n'existe pas toujours toute formée dans les lichens et, en grande partie du moins, ne se forme aux dépens d'autres produits que pendant le travail de coloration, il s'ensuit que le procédé ne donne pas une idée exacte de la valeur du produit. La méthode de M. Reymann n'en subsiste pas moins comme moyen de dosage volumétrique de l'orcine dans les solutions où elle existe comme telle.

Moyen de déceler la présence de l'acide picrique dans la bière.

Par M. le docteur H. Brunner.

L'auteur applique à l'essai de la bière le procédé de Pohl pour déceler l'acide picrique. Ce procédé repose sur la facilité avec laquelle des fils de laine blanche, plongés dans une solution d'acide picrique, absorbent ce corps. Pour l'appliquer à l'essai de la bière, on acidule cette dernière par l'acide chlorhydrique et on la chauffe au bain-marie; puis on y plonge des fils de laine; lorsqu'il y a de l'acide picrique en présence, la laine prend la teinte jaune caractéristique de cet acide. Comme cette teinte peut être masquée par le dépôt d'autres matières colorantes, il est bon d'isoler l'acide picrique déposé sur les fils. Pour cela, on chauffe la laine colorée avec de l'ammoniaque étendue qui enlève tout l'acide picrique, on filtre, on évapore au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un très-faible résidu, et on ajoute quelques gouttes de solution de cyanure de potassium. Pour peu que le liquide renferme des traces d'acide picrique, il se produit une coloration rouge due à la formation d'isopurpurate de potasse. Par cette méthode, l'auteur affirme avoir souvent décelé dans une chope de bière de Bavière la présence de 1 milligramme d'acide picrique.

FERMENTS ET FERMENTATIONS.

Par M. Charles Blondeau.

DE LA FERMENTATION ALCOOLIQUE (*suite*) (1)

Troisième Partie.

Au nombre des sujets qui se présentaient, il y a encore peu de temps, comme entourés d'un profond mystère que la science avait de la peine à pénétrer, se trouvait le phénomène de la fermentation. Aussi ne doit-on pas être étonné de voir que son interprétation ait donné naissance aux suppositions les plus étranges, aux hypothèses les plus hasardées. Dabord on n'a voulu voir dans ce phénomène que le résultat de la décomposition spontanée de la matière organisée; mais cette explication ne pouvait satisfaire les esprits philosophiques qui savent que tout phénomène a une cause, de même qu'il a un but. Les savants crurent donc qu'ils devaient se mettre à la recherche de la cause qui fait fermenter les jus sucrés, et ils

(1) Voir les numéros du *Moniteur scientifique* des mois d'octobre et novembre 1875.

finirent par découvrir qu'elle résidait dans l'action physiologique exercée par certains êtres organisés, qui se nourrissent de substances que la vie a abandonnées, et qu'ils transforment de manière à pouvoir les assimiler. Mais ces êtres instigateurs des fermentations, quels sont-ils? D'où proviennent-ils? Au premier abord on fut indécis sur leur nature. Les uns crurent voir dans le globule du ferment un être organisé, se rapprochant par sa constitution des infusoires, et en firent un animal d'une organisation tout à fait élémentaire, tandis que les autres, conduits par la considération de la manière dont ce globule se propage et se multiplie, virent en lui un végétal de l'ordre le plus simple, un cryptogame de la famille des champignons, auxquels ils donnèrent le nom de *torula cerevisiæ*. Quant à la provenance de ce ferment, les uns pensèrent qu'il accompagne toujours, et même qu'il prend naissance dans l'intérieur des substances qu'il est chargé de transformer; les autres admirent qu'il se forme en dehors de ces substances, qu'il se trouve disséminé dans l'air d'où il se dépose indistinctement sur tous les corps.

D'après cette manière de voir, le cercle que parcourt la matière organisée se trouvait complet, puisque la destruction de certains êtres servait à l'existence de certains autres, en sorte que la mort serait d'après cela le pourvoyeur de la vie.

De même qu'à l'origine on ne reconnaissait que l'existence d'un seul ferment, le *torula cerevisiæ*, on n'admettait aussi qu'une seule matière fermentescible, le sucre : d'où il résultait qu'une substance ne pouvait éprouver la fermentation qu'à la condition qu'elle contînt dans son intérieur une certaine quantité de matière sucrée ; et on expliquait le genre de décomposition que subit cette matière en disant que le cryptogame qui constitue le ferment, ayant besoin, pour se nourrir et se multiplier, des éléments contenus dans le sucre, empruntait à ce corps le carbone, l'oxygène et l'hydrogène qui entrent dans sa composition, et après les avoir élaborés dans son intérieur, les restituait en partie sous forme d'acide carbonique et d'alcool. Cette interprétation était loin d'être satisfaisante, et on fût dans l'obligation de la modifier pour la mettre en rapport avec les données de l'expérience. En effet, le carbone, l'oxygène et l'hydrogène ne sont pas les seules substances qui entrent dans la composition du ferment, l'azote en fait également partie, et d'après cela il était de toute nécessité que l'être organisé qui constitue le ferment, trouvât dans ses aliments le moyen d'accroître ses tissus et de leur fournir l'azote qui entre dans leur composition. On fut ainsi conduit à rechercher si la matière fermentescible ne contenait pas une matière azotée, laquelle était aussi nécessaire à l'acte de la fermentation que l'était le sucre lui-même. C'est ainsi qu'on fut amené à découvrir la présence d'une matière albumineuse dans les jus sucrés suceptibles d'entrer en fermentation, et l'on en conclut que le ferment empruntait l'azote à cette substance et la faisait servir à constituer ses tissus. Mais ici se présentait une question à résoudre: puisque le ferment est capable de décomposer l'albumine et de lui soustraire l'azote qu'il parvient à s'assimiler, pourquoi ne lui emprunterait-il pas également le carbone, l'oxygène et l'hydrogène qui entrent également dans sa composition, ce qui lui éviterait la peine de recourir au sucre, qui dans ce cas deviendrait inutile à sa nutrition, et devrait avoir un autre emploi ; car on sait que la présence du sucre est indispensable pour que la fermentation puisse s'établir, et qu'il y ait production d'acide carbonique et d'alcool.

Ces simples considérations nous porteraient à penser que la théorie qui consiste à admettre que le sucre est l'aliment dont se nourrit le ferment, était erronée, et que la matière sucrée était appelée à jouer un tout autre rôle que celui qu'on lui assignait. D'autres observations que nous eûmes l'occasion de faire nous prouvèrent que le sucre devait être considérée comme la substance à l'aide de laquelle le ferment prépare le milieu convenable pour que son évolution puisse s'effectuer.

Quoi qu'il en soit de son mode de nutrition, le ferment qu'on a désigné sous le nom de levûre de bière, se borne-t-il, en agissant sur le sucre, à le décomposer en alcool et en acide carbonique, ou en d'autres termes, ne peut-il produire que la fermentation alcoolique? Des observations précises ont appris que le sucre est susceptible d'éprouver, dans quelques cas, des modifications d'une tout autre nature que celles qu'il subit dans la fermentation alcoolique ordinaire. Ainsi, dans quelques circonstances, dont on n'a pas suffisamment précisé la nature, le sucre se transforme en acide lactique ou en acide butyrique, ce qui a conduit à

admettre deux espèces de fermentations différentes de la fermentation alcoolique : la fermentation lactique et la fermentation butyrique, que l'on est dans l'usage d'attribuer à l'action de deux ferments particuliers, différents tous les deux du ferment alcoolique, et dont on a cherché à préciser la forme et à étudier le mode d'action. Tout en reconnaissant que ces ferments étaient organisés et qu'ils ressemblent sous ce rapport à la levure de bière, on fut forcé toutefois d'avouer qu'ils agissent d'une manière bien différente sur la matière fermentescible, le sucre, qu'ils se bornent à transformer, l'un en acide lactique, lequel ne diffère pas dans sa composition du premier de ces corps, l'autre en acide butyrique, qui n'en diffère que par une soustraction d'acide carbonique et d'hydrogène.

En étendant ainsi le nom de *fermentation* à toutes les modifications que la matière sucrée est susceptible d'éprouver sous l'influence des êtres organisés que l'on a désignés sous le nom de ferments, on assignait en quelque sorte une limite aux phènomènes qui ont pour cause l'action de la force vitale; mais cette limite que la science ne reconnait pas, et qu'elle ne tarda pas à franchir, lorsqu'elle put constater que toutes les modifications qu'est susceptible d'éprouver la matière organisée, vivante ou morte, sont dues à des causes semblables à celles qui produisent les fermentations, il fallut, pour être logique, admettre qu'il y avait autant d'espèces de ferments qu'il y avait de substances capables d'éprouver dans leur nature des modifications analogues à celles qui se produisent sous l'influence de ces agents. C'est ainsi qu'on a été conduit à multiplier le nombre des ferments auxquels on attribua des formes particulières et des modes d'action différents.

Mais ces agents, qui ne paraissent exercer leur action décomposante que sur les substances organisées, d'où viennent-ils? Où se tiennent-ils pendant une partie de leur existence? On avait généralement admis, en s'en rapportant aux faits signalés par M. Pasteur, qu'ils étaient répandus, à l'état de germes, dans l'atmosphère, d'où ils se déposaient à la surface des corps, et se développaient lorsque les substances qui les avaient retenus, étaient de nature à favoriser leur évolution.

Cette manière de voir, qui a fait tant de bruit et suscité tant de discussions, prête le flanc à plusieurs objections auxquelles il est assez difficile de répondre Comment en effet concevoir que l'atmosphère puisse être souillée par un nombre si considérable de germes de toute nature, sans que la respiration, et par suite l'existence des hommes et celle des animaux, en soit compromise? Le nombre de ces germes devrait en effet être incalculable, puisqu'ils se trouvent répandus à la surface de tous les corps, et qu'ils les recouvrent pour ainsi dire. Ainsi, pour ne parler que du ferment qui nous occupe en ce moment, *du torula cerevisiæ*, il faudrait que le germe de ce ferment se trouvât en quantité immense dans l'atmosphère pour qu'il n'y eût pas une grappe de raisin, bien mieux, un seul grain de raisin qui ne fût recouvert de ces germes. Cependant l'observation microscopique la plus minutieuse n'est pas parvenue à découvrir la moindre trace de ces germes, non-seulement dans l'atmosphère, mais encore à la surface des grains de raisin. Ces observations, dont le résultat négatif permettait déjà de soupçonner l'inexactitude, réclamaient des expériences directes qui vinssent démontrer combien ces opinions étaient peu fondées. Nous essayâmes de les fournir, et nous fûmes ainsi conduit à tenter l'expérience suivante : Si les germes du ferment sont répandus à la surface des grains de raisin, il est bien évident qu'en plongeant une grappe dans l'intérieur de l'eau sucrée, ce liquide doit entrer en fermentation. Si la fermentation ne parvient pas à s'établir, ce que du reste prouve l'expérience, c'est que le ferment n'est pas contenu à l'extérieur, mais bien à l'intérieur du fruit. En effet, si on vient à écraser les grains de raisin, ce qui a pour effet de mettre le ferment en rapport avec la matière fermentescible, on voit aussitôt la fermentation s'établir au sein du liquide. Cette expérience, à la fois si simple et si démonstrative, suffit à porter le dernier coup à la théorie si peu acceptable du panspermisme, laquelle ne se présente plus aujourd'hui que comme un édifice lézardé qui craque de toute part, et d'où s'empressent de s'échapper ceux mêmes qui cherchaient à l'étayer.

Mais si l'atmosphère a été débarrassée de tous les germes qui l'encombraient par le souffle du sens commun, aidé dans ce travail par la science expérimentale, combien d'erreurs restent à dissiper qui règnent encore dans la science, appuyées qu'elles sont par des savants dont l'autorité est grande et légitime, mais qui toutefois ne sont pas infaillibles. Ainsi on

admet généralement qu'il existe une multitude de ferments d'espèces différentes ; que celui, par exemple, qui détermine la fermentation alcoolique n'est pas le même que celui qui provoque la fermentation lactique et que ce dernier diffère de celui qui donne naissance à la fermentation butyrique. Cependant le docteur Jules Duval a prouvé par des expériences auxquelles on ne saurait rien objecter (1), que le même ferment, la levûre de bière, peut donner naissance à ces différentes espèces de fermentations, et qu'il suffit pour cela de faire varier la nature du milieu dans lequel la réaction s'accomplit. D'après ces expériences, les ferments qu'on a décrits sous les noms de ferments acétique, lactique, butyrique, ne seraient que des formes différentes que serait susceptible de prendre la levûre de bière, et sous lesquelles elle donnerait naissance à des réactions de diverse nature.

Mais ce ferment alcoolique, cette levûre de bière, qui est sortie intacte du milieu de ces discussions dont elle a été le sujet, d'où vient-elle, où se forme-t-elle? Il y a déjà longtemps que nous avons formulé notre opinion à cet égard ; elle provient, suivant nous, des cellules végétales ou animales dont elle est une sécrétion qui a revêtu la forme globuleuse. Ce sont en effet les cellules vivantes qui sécrètent, sous des formes qui sont susceptibles de varier, les différents produits à l'aide desquels l'organisation opère les modifications des substances qui doivent servir à son entretien et à sa conservation, ou qui au contraire contribuent à sa destruction. Voici en quels termes nous formulions notre opinion, que M. Mialhe a eu l'obligeance de reproduire devant les membres de l'Académie de médecine, dans la séance du 23 mars 1875 : « Je ne suis ni hétérogéniste, ni panspermiste; mais alors, me direz-vous, qu'êtes-vous donc? Je suis *panphysiologiste*, c'est-à-dire que je crois que tous les phénomènes qui s'accomplissent dans les êtres organisés, même ceux qui ont pour effet d'amener leur destruction, ne sont que des actes physiologiques produits sous l'influence de la vie par les organes élémentaires qui composent les tissus. Quand l'organisation fonctionne d'une manière régulière, les cellules qui entrent dans la composition des organes, sécrètent des ferments qui, en agissant sur les matières avec lesquelles elles se trouvent en rapport, les transforment en substances propres à l'entretien de la vie; mais quand la vitalité tend à disparaître d'un organe, les sécrétions changent de nature, et les cellules émettent alors des ferments dont le rôle est de déterminer la putréfaction et par suite la mort complète de l'organe. »

Dans un Mémoire que nous fîmes paraître dans le *Moniteur scientifique* il y a déjà plusieurs années, nous disions : « Nous sommes porté à penser que le dédoublement du sucre est dû à l'action d'une matière sécrétée par les globules du ferment, qui, après avoir agi de manière à transformer le sucre de cannes en sucre de raisin, dédouble ce dernier en ses deux principes constituants, l'alcool et l'acide carbonique (2). »

Cette opinion, que nous n'émettions alors que comme une hypothèse résultant de l'ensemble des faits que nous avions observés, est aujourd'hui une vérité démontrée, puisque nous avons constaté que, si, lorsque la fermentation est établie dans un liquide, on vient à jeter sur un filtre ce liquide, qui laisse à sa surface les globules de ferment contenus dans son intérieur, la fermentation n'en continue pas moins dans la liqueur qui a passé à travers le filtre. Cette expérience prouve bien que les globules du ferment se comportent comme les cellules des végétaux cellulaires, qui, elles aussi, déterminent la fermentation alcoolique, quand on les met en rapport avec un liquide sucré, et qui évidemment ne peuvent agir, dans ce cas, que par l'intermédiaire des liquides qu'elles sécrètent.

Nous voyons d'après ces citations combien, suivant nous, le rôle du ferment s'est étendu, combien il a pris d'importance, puisque chaque cellule qui compose un corps organisé peut être considérée comme un ferment. Ce n'est donc plus un germe livré au hasard du vent et à l'intempérie des saisons, ainsi qu'aux divers accidents de l'atmosphère, qui viendrait modifier les substances sur lesquelles il se dépose; ce serait un agent qui se produit dans l'organisme, qui serait la cause première du fonctionnement normal de cet organisme, ou qui contribuerait à le faire disparaître lorsqu'il a parcouru le cercle qui lui a été assigné.

---

(1) *Journal de l'anatomie et de la physiologie*, septembre 1874.

(2) *Moniteur scientifique*, juin 1872.

Mais ce ferment ainsi sécrété par les cellules, et qui se présente sous une forme figurée, se comporte comme une cellule détachée de l'ensemble, et peut, en raison même de son indépendance, exercer son action avec plus d'efficacité; ce qui n'empêche pas les cellules qui l'ont produit de jouir également de la propriété de donner naissance aux mêmes sécrétions que le ferment lui-même. En un mot, les cellules qui entrent dans la composition d'un végétal ou d'un animal jouent le rôle de ferments, en ce sens qu'elles sont l'origine des sécrétions capables de produire toutes les modifications que l'on observe dans les matières organisées. C'est du reste ce que les expériences de MM. Lechartier et Bellamy sont venues mettre complétement en lumière. Ces savants observateurs ont constaté, en opérant sur des fruits, qui ne présentent dans leur intérieur qu'un amas de tissu cellulaire, au milieu duquel il est impossible de découvrir le moindre globule de levûre de bière, agissent cependant de la même manière que ce ferment, en transformant le sucre contenu dans ces fruits en alcool et acide carbonique. Depuis, nous avons nous-même constaté que tous les animaux et les végétaux cellulaires, dans lesquels les tissus qui les composent ne sont pas enchevêtrés au milieu de vaisseaux qui s'opposent en partie à leur action, lorsqu'ils sont placés dans un milieu qui contient du sucre, déterminent immédiatement la transformation de cette substance en alcool et acide carbonique.

Mais l'activité de ces cellules a un terme, c'est celui de leur existence. Alors la fermentation s'arrête en même temps que la vie, et rien ne peut la ranimer. Mais avant que la vie ait complétement disparu de leur intérieur, les cellules émettent de nouvelles sécrétions capables d'amener la désorganisation de l'être qui les contient. C'est ainsi que les fruits qui ont cessé de transformer le sucre et d'émettre de l'acide carbonique, lorsqu'ils restent exposés au contact de l'air, prennent une teinte foncée dans toute leur masse, blétissent, puis pourrissent par suite de la désagrégation de leur tissu cellulaire, ce qui fait qu'ils ne présentent plus, au bout de quelque temps, qu'une masse sirupeuse contenue dans l'enveloppe résistante qui constitue la peau du fruit.

Les modifications que sont susceptibles d'éprouver les fruits sous l'influence des sécrétions produites par les cellules composant leur parenchyme, ont fixé d'une manière toute spéciale notre attention, parce que nous avons cru reconnaitre dans l'organisme animal des transformations analogues, produites par l'influence de causes semblables. Ainsi tant que la cellule animale est vivante, elle décompose le sucre contenu dans le sang et le transforme en alcool et acide carbonique; mais quand sa vitalité vient à s'affaiblir et tend à disparaître alors, elle produit des sécrétions qui amènent la désorganisation de l'être dans lequel elle avait puisé jusqu'alors des éléments de nutrition. Cette intervention des cellules est d'ailleurs indispensable pour qu'on puisse se rendre compte du moyen par lequel l'organisation parvient à se procurer la chaleur qui lui est nécessaire. Nous croyons avoir démontré que cette chaleur s'obtient par la combustion de l'alcool provenant de la transformation du sucre qui s'opère dans l'économie. Or cette combustion doit avoir lieu dans toutes les parties de l'organisation, pour qu'on puisse s'expliquer l'égale répartition de la chaleur qui s'observe dans ces parties. Il faut donc que les cellules jouent le rôle de ferment à l'égard du liquide sucré qui les baigne de toute part, afin que l'alcool puisse, en brûlant, produire dans tout le corps cette uniformité de température qu'on y observe.

Actuellement qu'on ne saurait mettre en doute que les cellules des corps organisés agissent directement de manière à transformer le sucre en alcool et acide carbonique, on est en droit de se demander ce que devient la théorie de M. Pasteur, qui prétend que la fermentation alcoolique est toujours accompagnée du développement et de la multiplication de la levûre et qui soutient qu'elle n'est qu'une conséquence du bourgeonnement de cette levûre. Il semblerait, puisqu'on peut citer une foule de faits dans lesquels la fermentation alcoolique peut avoir lieu sans qu'on parvienne à constater la présence d'un ferment qui bourgeonne, que cette théorie est fausse et qu'on doit la rejeter. Ce n'est pas ce que pense M. Pasteur, qui trouve au contraire dans les faits que nous venons de rappeler une nouvelle confirmation de sa manière de voir. D'abord il nie que la production d'alcool et d'acide carbonique que l'on observe dans les fruits soit le résultat d'une fermentation alcoolique proprement dite, puis il ajoute : « Là ou il y a formation d'alcool, il n'y a pas nécessairement fermentation alcoo-

lique : c'est pour abréger le discours qu'on dit fermentation alcoolique. A vrai dire on devrait désigner la fermentation alcoolique par son équation (l'équation de M. Pasteur) qui est aussi complexe que la vie, lorsqu'on ne veut pas la désigner par le fait de la présence de la levûre *qui est son ferment propre.*

Cette dernière phrase, prononcée dans la séance de l'Académie de médecine du 9 mars 1875, n'est évidemment qu'une échappatoire à laquelle M. Pasteur a recours pour pouvoir se soustraire à l'évidence des faits qui le pressent de toute part. Il est en effet bien évident que partout où il y aura dédoublement du sucre en alcool et acide carbonique, on peut dire qu'il y a fermentation alcoolique, et qu'il ne peut y avoir incertitude que sur l'espèce de corps qui donne naissance à ce phénomène. M. Pasteur a si bien senti qu'il devait renoncer à son ancienne définition du ferment, qu'il considérait comme un corps organisé en voie de développement et de multiplication, et dont la présence et l'action vitale étaient indispensables pour que *la fermentation proprement dite* pût se produire, qu'il a proposé deux nouvelles définitions du ferment. Ce savant chimiste s'exprime ainsi dans un mémoire qu'il a lu dans une séance de l'Académie des sciences, et qui se trouve inséré dans les *Comptes-rendus* de cette Académie (tome LXXV, page 784) : « Ce qui sépare les phénomènes chimiques des fermentations d'une foule d'autres et particulièrement des actes de la vie commune, c'est le fait de la décomposition d'un poids de matière fermentescible bien supérieur au poids du ferment en action. »

En d'autres termes, on ne doit considérer comme ferment qu'un corps qui, sous un faible poids, parvient à décomposer une quantité considérable de la matière sur laquelle se porte son action. Cette définition n'est pas précisément nouvelle, car Petrus Bonus, qui écrivait au XIV^e^ siècle, avait été frappé de ce fait qu'une très-petite quantité du levain qui fait fermenter la pâte, suffit pour transformer en levain nouveau une proportion presque indéfinie de pâte. Quoi qu'il en soit, cette définition ne saurait être bonne qu'à la condition de pouvoir s'appliquer à tous les cas dans lesquels on voit la fermentation se produire. Or M. Pasteur nous a fourni lui-même la preuve la plus démonstrative que le ferment par excellence, la levûre de bière, ne devrait plus être considéré comme un ferment dans quelques circonstances particulières, dans celle, par exemple, où elle se trouve placée, lorsqu'elle se développe au contact de l'air. En effet, M. Pasteur a reconnu que, dans ces conditions, le poids du sucre que la levûre décompose est au poids de la levûre qui a opéré cette décomposition dans le rapport de 4 à 1, tandis que, lorsque le ferment opère à l'abri du contact de l'air, ce rapport devient celui de 80 à 1. Il faudrait donc admettre, d'après la définition de M. Pasteur, que la levûre de bière n'agit comme ferment que lorsqu'elle se trouve à l'abri du contact de l'air et que, dans toute autre circonstance, elle se comporte à la manière des autres agents chimiques, qui ne décomposent que des poids de matière qui sont toujours en rapport simple avec leur propre poids. Or cette supposition est inadmissible, car on a constaté qu'au contact de l'air la levûre de bière vit et se propage aussi bien qu'à l'abri de ce fluide, et même M. Pasteur a reconnu que l'oxygène était indispensable à l'exercice de ses fonctions respiratoires, et qu'elle s'emparait de ce gaz soit qu'il fût libre, soit qu'il se trouvât à l'état de combinaison.

M. Pasteur, forcé de reconnaître que le ferment se soustrait dans quelques circonstances à la loi qu'il avait formulée en disant : Tout corps organisé qui, sous un faible poids, provoque la décomposition d'une grande quantité de matière doit seul être considéré comme ferment, a modifié sa manière de voir, ou plutôt a proposé une autre définition du ferment. Il a dit : Tout corps organisé qui, étant placé en dehors de l'action de l'air et qui a besoin pour vivre d'emprunter le gaz oxygène aux substances avec lesquelles il se trouve en rapport, et qui les décompose pour satisfaire aux besoins de sa nutrition, se comporte comme un ferment, ou mieux encore, est seul ferment. Il paraîtrait d'après cette définition que tout être organisé qui peut vivre en dehors du contact de l'air, qui est en un mot ce que M. Pasteur a nommé *un anaérobie*, doit être considéré comme un ferment, tandis que ceux qui ont besoin pour vivre de respirer de l'air en nature, et qui sont *aérobies*, n'auraient aucun droit à ce titre.

Écoutons en effet ce que M. Pasteur nous enseigne à ce sujet dans un Mémoire que nous avons déjà eu l'occasion de citer, et auquel nous empruntons les lignes suivantes :

« Je soupçonne depuis longtemps que ce caractère particulier (le caractère d'être ferment) doit être lié à celui de la nutrition en dehors du contact de l'oxygène libre. Les ferments

seraient des êtres vivants, mais d'une nature à part, en ce sens qu'ils jouiraient de la propriété d'accomplir tous les actes de leur vie, y compris celui de leur multiplication, sans mettre en œuvre d'une manière nécessaire l'oxygène de l'air atmosphérique. Qu'on se souvienne de ces singuliers infusoires qui provoquent la fermentation butyrique, la fermentation tartrique ou certaines putréfactions, et qui non-seulement peuvent vivre et se multiplier à l'abri du contact de l'oxygène, mais qui périssent et cessent de provoquer la fermentation, si l'on vient à faire dissoudre ce gaz dans le milieu où ils se nourrissent. Ce n'est pas tout. Par des expériences précises faites sur de la levûre de bière, j'ai montré que, si la vie de ce ferment avait lieu par l'influence du gaz oxygène libre, cette petite plante cellulaire perdait, en proportion de l'intensité de cette influence, une portion de son caractère de ferment; c'est-à-dire que le poids de levûre qui prend naissance dans ces conditions pendant la décomposition du sucre, s'élève progressivement et se rapproche du poids du sucre décomposé au fur et à mesure que la vie se manifeste en présence de quantités croissantes de gaz oxygène libre.

« Guidé par ces faits j'ai été conduit peu à peu à envisager la fermentation comme une conséquence obligée de la manifestation de la vie, quand la vie s'acomplit en dehors des combustions directes due au gaz oxygène libre.

« On peut entrevoir comme conséquence de cette théorie que tout être, tout organe, toute cellule qui vit et continue sa vie sans mettre en œuvre l'oxygène de l'air atmosphérique, ou qui le met en œuvre d'une manière insuffisante pour l'ensemble des phénomènes de sa propre nutrition, doit posséder le caractère de ferment pour la matière qui lui sert de source de chaleur totale ou complémentaire. Cette matière paraît devoir être forcément oxygénée et carbonée, puisque, comme je le rappelais tout à l'heure, elle sert d'aliment au ferment. Je viens apporter à cette *nouvelle théorie* que j'ai déjà professée à diverses reprises, quoique timidement, depuis l'année 1861, l'appui de faits nouveaux, qui cette fois, je l'espère, entraîneront les convictions. »

Tel est l'exposé de la nouvelle doctrine de M. Pasteur, qui, bien loin d'entraîner la conviction des chimistes, a suscité de toutes parts les justes critiques des savants qui se sont occupés de la question et dont M. Schutzenberger s'est fait l'interprète.

Ce savant chimiste a fait ressortir, dans le livre si remarquable qu'il vient de publier sur les fermentations, toutes les impossibilités, toutes les contradictions que renferme la nouvelle théorie de M. Pasteur. Ainsi M. Pasteur a constaté lui-même qu'en plaçant dans un vase contenant un liquide propre à la nourriture des ferments, quelques germes de celui qu'il a désigné sous le nom de *mycoderma vini*, de ce ferment qui évidemment a besoin d'air pour vivre, car il ne se développe que sur le vin contenu dans des bouteilles mal bouchées, on voit au bout de peu de jours ce mycoderme former à la surface du liquide une membrane continue, et en même temps l'alcool disparaître de l'intérieur du liquide. Or M. Pasteur a constaté qu'en introduisant la membrane formée par le *mycoderma vini*, dans une liqueur sucrée et la désarticulant par l'agitation, les articles du végétal qui la composent se comportent comme la levûre de bière, c'est-à-dire qu'ils déterminent la fermentation alcoolique du sucre. Cette expérience, que l'on peut reproduire ainsi que nous l'avons fait avec le *mycoderma aceti*, prouve d'une manière incontestable que les deux mycodermes peuvent jouer le rôle de la levûre de bière, qu'ils ne sont même que cette levûre sous des formes différentes, et qui dans un cas a besoin pour vivre du contact de l'air, et qui dans l'autre peut se passer de ce contact sinon d'une manière absolue, au moins ne réclame qu'une très-faible quantité d'oxygène libre.

On voit, d'après les résultats de cette expérience, que la même plante cellulaire peut, sans perdre son caractère de ferment, vivre et se développer en présence de l'oxygène aussi bien que lorsque ce gaz fait à peu près complétement défaut.

Telle n'est pas l'opinion de M. Pasteur, car il nous dit : la levûre toute formée peut bourgeonner et se développer dans un liquide sucré et albumineux en l'absence complète d'oxygène ou d'air. Il se forme peu de levûre dans ce cas, et il disparaît comparativement peu de sucre. *La fermentation est très-lente dans ces conditions*. Si l'expérience est faite au contact de l'air et sur une grande surface, *la fermentation est rapide. Pour la même quantité de sucre décom-*

posé il se fait beaucoup de levûre. Celle-ci se développe énergiquement, mais son caractère de ferment tend à disparaître dans ces conditions (1).

Voilà certes une conclusion qui est en droit de surprendre, et on pourrait objecter à M. Pasteur d'avoir dit précédemment que la fermentation est un phénomène placé sous la dépendance immédiate du bourgeonnement des cellules de la levûre de bière, et lorsqu'il constate que ce bourgeonnement s'effectue avec plus de rapidité au contact de l'air, et par suite que la fermentation est plus active, il en conclut que la levûre a perdu son caractère de ferment. Cette contradiction entre les faits et la théorie qui cherche à les interpréter, tient à ce que M. Pasteur a adopté une définition du ferment évidemment inexacte; en disant que le caractère du ferment est de décomposer sous un faible poids une grande quantité de matière fermentescible, il contredit le résultat de ses expériences qui lui ont prouvé que dans certaines circonstances la levûre de bière, le ferment par excellence, est loin de satisfaire à cette condition.

Les résultats de l'expérience sur laquelle s'appuie M. Pasteur pour établir la théorie que nous venons de rappeler, prouvent encore que ce savant ne se fait pas une idée juste de la manière dont se décompose le sucre dans l'acte de la fermentation. Il nous dit dans un de ses derniers Mémoires : Le ferment se nourrit de sucre et sécrète les produits élaborés dans l'acte de sa nutrition sous forme d'alcool et d'acide carbonique. Il est donc naturel de penser, d'après cela, que plus dans un liquide sucré il se formera de globules de ferment, plus il devra disparaître de sucre employé à les nourir. Or M. Pasteur dit précisément le contraire : *Dans le cas où le ferment a le contact de l'air, pour la même quantité de sucre disparu, il se fait beaucoup plus de levûre.* C'est que dans la réalité le ferment ne se nourrit pas de sucre, mais bien d'albumine, et qu'il n'utilise le sucre que pour constituer un milieu qui soit favorable à son développement. On conçoit fort bien que dans ce cas il y ait plus de levûre produite et moins de sucre consommé. L'erreur de M. Pasteur provient de ce que de tout temps ce savant chimiste a assimilé les ferments à des êtres organisés, tels que des infusoires, lesquels empruntent les éléments au moyen desquels ils constituent leurs tissus aux substances avec lesquelles ils se trouvent en rapport, qui prennent par exemple l'oxygène et le carbone, au sucre, l'azote et l'hydrogène à l'albumine; au lieu de voir dans les ferments de simples cellules végétales qui se nourrissent à la manière de toute cellule organique en s'assimilant l'albumine toute formée, ou bien en la formant elle-même à l'aide des éléments minéraux dont elle peut disposer.

Ainsi donc on ne saurait considérer les ferments comme des êtres, qui, sous un faible poids, peuvent décomposer une grande quantité de matière fermentescible. On ne saurait non plus les envisager comme des êtres organisés qui ne peuvent vivre qu'en dehors du contact de l'air, car on ne conçoit pas que les ferments jouissent d'un privilége qui aurait été refusé à celui qui sert de type à tous les êtres de cette espèce, c'est-à-dire à la levûre de bière. En sorte que, dans l'état actuel de la question, il ne reste absolument rien des anciennes et des nouvelles théories de M. Pasteur, puisque les ferments ne sont pas contenus dans l'air, qu'ils ne se nourrissent pas de matières sucrées, que ce ne sont pas essentiellement des *êtres anaérobies*, et enfin qu'ils ne peuvent être caractérisés par la propriété de décomposer une quantité de matière fermentescible dont le poids est toujours plus considérable que celui sous lequel ils agissent.

Indépendamment des questions que nous venons d'examiner, il en est quelques autres qu'il est important d'étudier, telles que celles qui se rapportent à la manière dont la respiration s'effectue dans les ferments, et aux différentes formes sous lesquelles ils peuvent se présenter, formes qui ont une grande influence sur la nature des modifications qu'ils sont susceptibles de produire en agissant sur la matière organique.

Dans ces derniers temps, une discussion très-intéressante, tant par l'importance du sujet, que par le talent des savants qui l'ont soulevée, s'est engagée entre M. Pasteur et M. Schutzenberger, dans le but de savoir si l'air était nécessaire à l'existence de la levûre de bière, et si son activité, considérée au point de vue de la fermentation, était augmentée ou diminuée par la présence de ce fluide.

---

(1) *Bulletin de la Société chimique*, année 1861.

Le ferment, qui est un être vivant, a sans doute besoin d'air pour respirer, et cette respiration est en effet si active, qu'il suffit de délayer 1 à 2 grammes de levûre dans un litre d'eau aérée pour qu'au bout d'une heure cette eau soit complétement désoxygénée. La levûre a une telle affinité pour l'oxygène qu'elle enlève ce gaz aux globules du sang artériel, qui par suite de cette action se trouve transformé en sang veineux. Ces faits sont incontestables, aussi ce ne sont pas sur eux qu'a roulé la discussion. Voici le point en litige. Si l'oxygène est indispensable à la vie du ferment, il doit en résulter que lorsque ce gaz vient à faire défaut, le ferment doit en souffrir, et son activité doit s'en ressentir. Au contraire, la vitalité et l'activité qu'il déploie en qualité de ferment, doivent augmenter lorsqu'il peut satisfaire pleinement à une des conditions indispensables de son existence. C'est là ce qui vient naturellement à la pensée de tout le monde, et c'est ce que soutient énergiquement M. Schutzenberger. M. Pasteur pense au contraire que dans le cas où le ferment peut respirer librement, sa puissance diminue, et même qu'il ne doit plus alors être considéré comme ferment. M. Pasteur appuie son opinion sur une expérience qu'il a faite, et qui lui a appris que lorsque le ferment est mis en rapport avec l'air, la quantité de sucre qu'il décompose est quatre fois seulement plus grande que la quantité de ferment qui se produit; ce qui prouve que ce dernier a perdu sa qualité de ferment qui lui aurait permis sans cela de décomposer une bien plus grande quantité de sucre.

M. Schutzenberger répond à cela, que la définition du ferment admise par M. Pasteur est tout à fait arbitraire, que l'énergie d'un ferment ne doit pas se mesurer au rapport qui existe entre le poids de ce ferment et celui de la matière sur laquelle il exerce son action, mais bien sur la quantité de matière qu'il décompose dans un temps donné, et qu'envisagé sous ce point de vue, on trouve que le ferment qui agit au contact de l'air décompose dans le même temps beaucoup plus de matière sucrée que lorsqu'il est privé de la présence de ce fluide; d'où il conclut que le ferment doit être considéré comme un être *aérobie*, et qu'il n'est pas comme le prétend M. Pasteur un être *anaérobie*.

M. Pasteur ne se tient pas pour battu, et répond que la mesure de l'énergie d'un ferment adoptée par son antagoniste, ne repose sur rien de scientifique, et qu'elle serait tout au plus bonne pour l'industrie, et pour le prouver il se sert d'une comparaison empruntée à l'action de la force humaine, et qu'il présente de la manière suivante : « Que le travail chimique de décomposition du sucre s'accomplisse en un jour, en un mois, en une année, cela ne change rien à sa valeur, pas plus que le travail mécanique qui consisterait à élever une tonne de matériaux depuis le sol jusqu'au sommet d'une maison, ne serait changé par le fait qu'on l'aurait effectué en douze heures au lieu d'une seule. »

Nous croyons que dans cette circonstance M. Pasteur fait erreur, et que le temps doit entrer en ligne de compte. Sans doute, dans un cas comme dans l'autre, le même travail est effectué, mais celui qui l'a accompli dans une heure possédait douze fois plus d'énergie, de force, de puissance, que celui qui a mis douze heures à l'effectuer; et comme dans le même temps le premier peut exécuter douze fois plus de travail que le second, et comme c'est, en définitive, le travail effectué que l'on paye, il s'ensuit qu'il aurait droit à une rétribution douze fois plus élevée que celui qui a mis douze heures à élever la tonne de matériaux au sommet de l'édifice. En un mot, la rétribution doit être proportionnée à la force déployée pendant la journée. De même le ferment qui décompose dans une heure la même quantité de sucre qu'un autre ferment mettrait douze heures à décomposer, effectue dans le même temps douze fois plus de travail chimique et doit être considéré comme un ferment douze fois plus énergique. Cela nous paraît d'une telle évidence, et en si parfaite conformité avec les principes de la mécanique, qu'il nous semble inutile d'insister davantage sur l'inexactitude du moyen de mesure mis en avant par M. Pasteur pour évaluer l'énergie d'un ferment. Ainsi qu'on le voit, la relation qui existe entre la faculté respiratoire et la puissance de décomposition que possède le ferment, est loin d'avoir été établie par la discussion qui s'est élevée entre les deux chimistes dont nous venons de faire connaître les opinions con-

(1) *Revue scientifique*, 20 novembre 1875.

tradictoires. Il reste toujours à expliquer comment il se fait qu'un être qui ne paraît pouvoir accomplir ses fonctions qu'au sein d'une atmosphère privée d'oxygène, et qui, pour satisfaire à cette condition, commence par décomposer le sucre afin de s'entourer d'une atmosphère d'acide carbonique, augmente cependant de force et d'énergie lorsqu'une circonstance le force à vivre au contact de l'air. Cette sorte d'anomalie avait appelé notre attention depuis quelque temps, et nous avions cru, d'après le résultat de quelques expériences faites à ce sujet, que la puissance de décomposition que possède le ferment n'était ni augmentée ni diminuée par la présence de l'air dans le liquide où se produit la fermentation; de nouvelles recherches que nous avons entreprises sur ce sujet n'ont fait que nous confirmer dans notre manière de voir, en nous prouvant que la différence qui existe dans ces deux circonstances consiste en ce que dans l'une, l'alcool produit est demeuré intact, tandis que dans l'autre ce liquide est brûlé, et produit en brûlant une certaine quantité d'acide carbonique qui, venant se joindre à celle qui résulte de la décomposition du sucre, avait naturellement porté à penser que le ferment reçoit un accroissement d'énergie par le fait de son contact avec l'air. En effet, on a généralement coutume d'évaluer l'énergie de décomposition que possède le ferment, en évaluant la quantité d'acide carbonique qui se dégage pendant un temps donné du sein d'un liquide en fermentation, et on trouve que cette quantité est plus considérable quand le ferment se trouve placé dans un milieu où l'on a soin de renouveler l'air, à mesure que l'oxygène est consommé. On en a conclu, avec une apparence de raison, que la puissance décomposante du ferment a augmenté dans cette circonstance. Mais pour qu'on fût en droit de tirer cette conclusion, il n'aurait pas fallu se borner à mesurer la quantité d'acide carbonique dégagée, on aurait dû tenir compte de la quantité d'alcool produite, et l'on aurait trouvé que le rapport qui existe entre ces quantités n'est pas le même, quand le ferment opère à l'air libre ou en dehors du contact de ce fluide. Dans ce dernier cas, non-seulement la fermentation est plus lente, mais encore le rapport de l'alcool à l'acide carbonique est plus grand. Ainsi ce rapport, qui était de 104 à 100 dans une fermentation opérée à l'abri du contact de l'air, a été trouvé par nous de 56 à 100 quand cette opération s'est effectuée au contact du gaz oxygène. Ce qui nous a prouvé que, dans cette expérience qui avait duré deux heures, une partie de l'alcool avait disparu du liquide, et qu'il avait dû être brûlé par l'oxygène de l'air, que l'on avait eu le soin de renouveler dans l'intérieur du liquide. Mais comment cette combustion de l'alcool peut-elle avoir lieu au sein même du liquide qui le maintient en dissolution ? Cela tient à ce que le globule de ferment respire à la manière de tous les êtres organisés, c'est-à-dire que les cellules qui le composent s'emparent de l'oxygène avec lequel il se trouve en rapport, le condensent et l'amènent ainsi sous une forme dans laquelle il peut entrer facilement en combinaison avec les éléments de l'alcool, dont la combustion détermine l'élévation de température nécessaire à l'exercice de ses fonctions. Telle est la raison pour laquelle, lorsque, dans la cuve du vendangeur, le ferment a utilisé, pour la production de la chaleur qu'il réclame, tout l'oxygène libre qui s'y trouve contenu, on voit la température de la cuve baisser en même temps que la fermentation diminue d'activité. Pour la ranimer, il suffit que le vigneron entre dans la cuve pour en chasser l'acide carbonique qu'elle contient, et le remplacer par de l'air qui vient apporter de nouveau l'élément comburant indispensable au ferment pour qu'il puisse produire la chaleur que réclame l'exercice de ses fonctions. L'oxygène est donc nécessaire à la vie du ferment, mais il ne lui sert d'une manière utile que dans des limites très-restreintes, celles dans lesquelles il est utilisé pour la production de chaleur qui est indispensable pour que la fermentation puisse s'établir et se continuer.

Ce qui se passe dans l'acte de la fermentation prouve que l'oxygène est aussi nécessaire à la vie du ferment qu'à celle de tout être organisé, et que la quantité de ce gaz qu'il consomme est fort petite et en rapport avec les dimensions des globules qui le composent. Il n'en est pas moins vrai que la cellule du ferment respire à la manière des cellules qui entrent dans la composition de tout être organisé, c'est-à-dire que l'oxygène qu'elle condense est mis à profit pour produire la chaleur nécessaire à toute cellule en fonction. Il n'y a pas, en effet, une seule cellule appartenant à un être organisé, qui n'ait besoin de chaleur pour vivre, et cette chaleur n'est obtenue que par la combustion de l'alcool engendré dans l'économie, lequel

résulte du dédoublement du sucre qui se trouve également faire partie de tous les liquides de l'organisation. Pour que le dédoublement du sucre en alcool et acide carbonique puisse se produire, il faut que chaque cellule possède en elle-même la faculté de produire ce dédoublement. Voilà la cause pour laquelle toute cellule agit comme un ferment, et qu'elle doit être considérée comme le point de départ de toute fermentation. Lorsqu'au contraire M. Pasteur nous dit que le ferment se nourrit de sucre et qu'il puise, dans cet aliment, l'oxygène qui est nécessaire à sa respiration et le carbone qui lui sert à constituer ses tissus et à les renouveler, et que, dans cet acte de décomposition, se trouve l'origine de la chaleur nécessaire à son développement, nous trouvons qu'il se fait une idée bien singulière de la manière dont se produit la chaleur dans les êtres organisés, et du mode suivant lequel s'opère la nutrition des cellules.

Pour parvenir à établir que toutes les fois qu'on observe, dans les corps organisés, une absorption de gaz oxygène, lequel est remplacé par un volume correspondant de gaz acide carbonique, il s'est produit préalablement une fermentation alcoolique qui a fourni le carbone nécessaire à sa transformation, nous avons institué l'expérience suivante : après avoir introduit dans un flacon de verre, au fond duquel nous avions placé une certaine quantité d'eau de chaux, des feuilles de betteraves que nous avons laissées séjourner quelque temps dans ce flacon débouché, nous observâmes un dégagement d'acide carbonique, rendu manifeste par le trouble déterminé dans l'eau de chaux. Après un séjour suffisamment prolongé dans l'intérieur du flacon, nous retirâmes ces feuilles et nous les soumîmes à la distillation en les plaçant dans une cornue contenant de l'eau que nous portâmes à l'ébullition. Dans ce cas, nous n'avons pu recueillir la moindre quantité d'alcool ; mais après avoir légèrement modifié les conditions de notre expérience, c'est-à-dire en bouchant simplement le flacon, et mettant ainsi les feuilles à l'abri du contact de l'air, nous avons encore observé, dans ce cas, un dégagement d'acide carbonique ; mais, en outre, les feuilles soumises à la distillation nous ont donné une quantité d'alcool assez considérable pour qu'il nous ait été possible d'en reconaître tous les caractères. Du reste, ces expériences ne font que confirmer celles qui ont été faites antérieurement par M. Pasteur, et qui nous avaient appris qu'en plaçant des germes du *mycoderma vini* à la surface d'un liquide propre à la nutrition des ferments, en quelques jours la moisissure qui s'était développée recouvrait toute la surface du liquide, et il constata que, dans cette circonstance, le développement du mycoderme avait donné lieu à une absorption d'oxygène atmosphérique qui avait été remplacé par un volume sensiblement égal d'acide carbonique. D'autre part, il n'observa aucune formation d'alcool. Ce résultat ne devait nullement surprendre, car M. Pasteur a lui-même fait observer que le *mycoderma vini* possède lui-même la propriété, lorsqu'il végète à la surface d'un liquide contenant de l'alcool, de brûler ce dernier en donnant naissance à de l'acide carbonique et de l'eau. Or, d'où pourrait provenir, dans l'expérience que nous venons de citer, le dégagement d'acide carbonique, si ce n'est de la combustion d'une matière hydro-carbonée qui n'est autre, évidemment, que l'alcool qui a été brûlé à mesure qu'il a pris naissance par suite de la décomposition du sucre? C'est, du reste, ce que prouve d'une manière évidente la suite de l'expérience. En désagrégeant la membrane que forme le *mycoderma vini* dans le but de faire plonger dans l'intérieur du liquide les fragments qui nageaient à sa surface, on observe, au bout de peu de temps, si la température est maintenue à 25 ou 30 degrés, qu'il se dégage de l'intérieur du liquide des bulles de gaz acide carbonique, lesquelles proviennent de la fermentation alcoolique qui a commencé à se produire ; et, en effet, on trouve, alors que l'opération s'est suffisamment prolongée, de l'alcool dans le liquide où plonge le mycoderme. Quelle est la circonstance qui a produit une telle différence dans les résultats obtenus? Une seule, laquelle consiste en ce que le mycoderme a vécu dans un cas au contact de l'air et que, dans l'autre, il se trouvait plongé dans un liquide qui le mettait à l'abri du fluide atmosphérique.

Toutes ces expériences servent à démontrer l'exactitude du principe que nous avons énoncé en disant : Toute moisissure, tout ferment, toute cellule, peut déterminer la fermentation du sucre et sa transformation en alcool et acide carbonique dans le but de faire servir immédiatement le liquide combustible produit au développement de la chaleur nécessaire à la conservation de l'existence de l'être qui se l'approprie, ou qui, dans le cas où cette com-

bustion ne peut se produire, faute d'oxygène, l'accumule pour être utilisée plus tard, quand le besoin de produire de la chaleur se fera plus vivement sentir.

A la suite de la discussion qui avait pour objet l'utilité de la respiration dans la vie du ferment, en a surgi une autre qui s'est élevée également entre les mêmes savants, et qui a été suscitée par la publication de l'ouvrage de M. Schutzenberger sur les fermentations, dans lequel ce dernier attribue le mérite d'avoir découvert que la fermentation alcoolique n'a pas besoin, pour être provoquée, de la présence de la levûre, mais que cette réaction est une conséquence de la vie cellulaire en général. Voilà, certes, une question qui mérite d'être examinée sérieusement, car elle est importante, nous dirons même qu'elle est capitale. En effet, elle nous conduit à envisager les fermentations à un point de vue tout à fait différent de celui sous lequel on les a considérées jusqu'ici. Ce ne sont plus des réactions spéciales qui interviennent seulement dans la production du vin, de la bière et des liqueurs fermentées, ce sont des phénomènes généraux qui se produisent à chaque instant dans les êtres organisés, qui concourent à l'accomplissement de leurs diverses fonctions, et qui contribuent ainsi au maintien de leur existence. C'est le nœud de la question qui, une fois tranché, nous permettra de rendre compte de la production de la chaleur dans tout être organisé, et, sous ce rapport, il était important de reconnaître qui avait abordé le premier la difficulté.

M. Schutzenberger pense que cette manière de voir générale, ressort directement des expériences qu'ont entreprises MM. Lechartier et Bellamy sur la maturation des fruits. M. Pasteur pense, au contraire, que cette extension donnée aux causes qui produisent la fermentation est une conséquence directe, immédiate, de la théorie qu'il a donnée de la fermentation. Nous nous proposons d'examiner la valeur des titres que ces deux savants antagonistes produisent pour faire prévaloir leur opinion.

M. Schutzenberger rappelle que Bérard nous avait appris, dès 1821, que lorsque des fruits sont placés dans le gaz oxygène, il disparaît au bout d'un certain temps un volume de gaz qui est remplacé par un volume correspondant d'acide carbonique, sans que l'on puisse attribuer ce résultat à l'effet d'une combustion ordinaire, car en plaçant les fruits dans une atmosphère d'hydrogène ou d'azote, on observe le même dégagement d'acide carbonique. M. Bérard attribue la production de ce gaz à une espèce de fermentation.

De son côté, M. Fremy avait constaté, en 1872, que lorsqu'on abandonne des grains d'orge dans de l'eau sucrée, il se produit dans l'intérieur de ces grains une fermentation intercellulaire incontestable, et il avait également constaté la production d'alcool et d'acide carbonique dans des fruits tels que des poires, des cerises, etc. Pour rendre compte de ce qui se passe dans cette circonstance, ce savant chimiste adopte l'interprétation suivante : « Comme tous les organismes en voie de développement, le ferment se présente sous les formes les plus diverses. Il existe déjà, mais à l'état insaisissable, dans le suc du grain de raisin que l'on fait sortir du fruit par la pression et qui, alors, paraît clair ; mais bientôt il apparaît sous l'aspect de petits corpuscules microscopiques très-ténus ; prenant ensuite un nouveau développement, il se précipite au fond des liqueurs avec la forme bien connue de grains de levûre. J'ai examiné bien souvent au microscope les sucs et le parenchyme des fruits, avant et après la fermentation, et j'affirme que j'y ai trouvé une quantité innombrable de corpuscules qui présentent toute l'apparence de ferments organisés » (1).

Ces expériences, d'une complète exactitude, et que nous avons eu nous-mêmes l'occasion de vérifier, tendent à prouver que la levure de bière s'organise dans l'intérieur du fruit, et la conséquence directe qu'on peut en tirer, c'est que cette levûre peut provoquer la fermentation du sucre qui y est également contenu ; mais elles n'établissent nullement que dans ces circonstances, les cellules qui entrent dans la composition du fruit peuvent remplacer la levûre dans l'acte de la fermentation, en agissant directement sur le sucre ; elles paraissent même en contradiction avec les expériences de MM. Lechartier et Bellamy, qui ont vu la fermentation alcoolique se produire dans l'intérieur des fruits sans qu'ils aient pu découvrir la présence de la levure de bière. C'est ainsi que ces observateurs, ayant placé des fruits dans

(1) *Comptes-rendus*, t. LXXV, p. 1060.

des éprouvettes à pied, communiquant avec des éprouvettes plus petites, et placées sur le mercure, ils ont vu que la totalité de l'oxygène de l'atmosphère confinée dans laquelle les fruits étaient placés, était absorbée, et que cette absorption était accompagnée et suivie d'une production considérable d'acide carbonique. Le dégagement de ce gaz se partage généralement en deux périodes; la première s'observe immédiatement après l'absorption de l'oxygène resté dans les éprouvettes, et le dégagement d'acide carbonique s'effectue d'une manière régulière et uniforme ; mais bientôt il se ralentit, puis il cesse complétement pour reprendre au bout de quelque temps avec une nouvelle énergie pendant toute la durée de la seconde période, qui est quelquefois de deux mois. Lorsque cette dernière est terminée, si on a eu le soin d'opérer sur des fruits que l'on a isolés les uns des autres, et en dehors de tout contact avec les parois du vase dans lequel ils sont contenus, si on a, d'ailleurs, évité que de l'eau, provenant de la condensation de la vapeur, se déposât à leur surface, on constate la production de quantités notables d'alcool, faciles à séparer par la distillation, après que les fruits ont été écrasés et réduits en pulpe. De plus, l'examen microscopique ne révèle aucune trace de ferment alcoolique (1).

Voici les premières expériences dans lesquelles on ait constaté que la fermentation alcoolique pouvait se produire en l'absence de tout globule de levûre, et, d'après cela, on devait être naturellement porté à attribuer la cause déterminante du phénomène à l'action des cellules qui, dans ce cas, auraient joué le rôle de ferment. Cependant, les auteurs des expériences citées ne le disent pas, ils nous laissent dans la plus complète obscurité sur la cause qui détermine la fermentation, et d'ailleurs leurs expériences présentent plusieurs particularités dont ils ne cherchent pas à se rendre compte. Quelle est, en effet, la cause qui suspend l'action du ferment et la rend intermittente? Cette question méritait d'être sérieusement examinée, et c'est pourquoi nous avons cru devoir la reprendre. Quand on examine au microscope la pulpe d'un fruit, d'une poire, par exemple, quelque temps avant sa maturité, on ne trouve pas, en effet, de trace de ferment organisé dans son intérieur ; mais si le fruit est complétement mûr, on y découvre toujours une multitude de globules, dans un état de développement plus ou moins avancé. C'est ce qu'a parfaitement constaté M. Fremy, et ce qui prouve d'une manière évidente que le ferment prend naissance dans l'intérieur des fruits et qu'il s'y organise à une époque déterminée, laquelle dépend de la température à laquelle ils se trouvent exposés. A l'origine de l'expérience, alors que le fruit n'est pas parvenu à complète maturité et que le ferment n'est pas organisé, ce sont les cellules du fruit qui déterminent la fermentation du sucre; mais leur action s'épuise bientôt, et à la période d'activité des cellules succède une période de repos pendant la durée de laquelle la fermentation cesse pour donner au ferment le temps de s'organiser et de prendre la force nécessaire pour déterminer une nouvelle fermentation plus active que la première. C'est, du reste, ce que MM. Lechartier et Bellamy ont constaté eux-mêmes en signalant la présence de la levûre de bière dans les fruits parvenus à l'état de maturité ; mais ils interprètent la présence de ce ferment d'une manière toute différente de celle que nous venons de faire connaître, en disant que les spores et les germes de la levûre existent à la surface du fruit, et qu'ils ont pénétré à l'intérieur par des fissures naturelles ou artificielles, et qu'étant ainsi parvenus dans un milieu approprié à leur nutrition, ils ont pu alors déterminer la fermentation alcoolique du sucre.

On voit d'après cette citation que MM. Lechartier et Bellamy sont bien loin d'attribuer aux cellules des fruits le rôle de ferments, et pour expliquer les phénomènes de fermentation qui s'y produisent, ils préfèrent recourir à l'hypothèse, si peu probable et si contraire aux faits, de la pénétration des germes au travers de l'enveloppe du fruit, et leur progression au milieu de la pulpe qui le compose.

Aux expériences de MM. Chartier et Bellamy, qui remontent à l'année 1869, ont succédé celles de M. Pasteur, lesquelles se trouvent inscrites dans les *Comptes-rendus* de 1872 (t. LXXV, p. 764), lesquelles ne nous apprennent rien de bien nouveau, et ne font que confirmer les résultats obtenus antérieurement par MM. Berard, Fremy, Lechartier et Bellamy. Le savant académicien, interpellé par M. Dumas, qui le presse de faire connaître à l'Académie des sciences

(1) Lechartier et Bellamy, *Comptes-rendus*, t. LXXV, p. 949.

les expériences nouvelles qu'il a effectuées sur le rôle que jouent les cellules en général, considérées comme agents de fermentation dans certaines circonstances déterminées, a répondu séance tenante à cette gracieuse invitation, et s'est exprimé ainsi, après toutefois s'être borné à rappeler les observations faites en 1821 par M. Berard sur les fruits placés dans des atmosphères limitées :

« Voici, à mon sens, la véritable interprétation de ces faits. Lorsqu'un fruit, et en général un organe quelconque, est séparé de la plante ou de l'animal dont il faisait partie, la vie n'est pas éteinte dans les cellules qui le composent. La maturation des fruits en dehors de l'arbre qui les porte en est une preuve palpable. Si l'air est présent, l'oxygène intervient et prend part aux changements qui s'accomplissent dans l'intérieur du fruit.

« La chaleur est fournie par la combustion qui en résulte, *combustion à laquelle le sucre prend sans doute une large part;* mais alors la nutrition est de l'ordre de la nutrition du fruit sur l'arbre, de la nutrition ordinaire, de celle qui s'accomplit chez les êtres vivants, et qui est caractérisée par cette circonstance que le poids des matériaux transformés ou mis en œuvre est comparable à celui des matériaux qui servent à l'alimentation.

« Dans ces conditions, pas plus que dans la vie du *mycoderma vini*, au libre contact de l'air, l'alcool et l'acide carbonique ne sauraient apparaître que d'une manière accidentelle. C'est alors que pour un volume d'acide carbonique produit, un volume à peu près d'oxygène est consommé. C'est la combustion respiratoire ordinaire.

« Que le fruit, au contraire, soit placé dans une atmosphère d'acide carbonique, *la vie se poursuit aussitôt en empruntant à la décomposition du sucre la chaleur dont elle a besoin pour se manifester; les cellules sont alors dans la condition des cellules des ferments qui vivent en dehors du gaz oxygène libre.* C'est le cas du *mycoderma vini* qu'on vient de submerger. En effet, à peine le fruit est-il placé dans le gaz acide carbonique qu'aussitôt du gaz acide carbonique se produit, ainsi que de l'alcool, *en faible quantité assurément*, mais assez grande cependant pour que, dans une de mes expériences, vingt-quatre prunes de *Monsieur*, détachées de l'arbre et placées dans le gaz acide carbonique, m'aient fourni, après quelques jours, 6gr.50 d'alcool absolu, en restant dures, fermes, de l'apparence la plus saine, si même ces caractères ne paraissent pas sensiblement accrus. Une quantité correspondante de sucre était détruite, tandis que vingt-quatre prunes pareilles, laissées au contact de l'air, étaient devenues molles, aqueuses, très-sucrées.

« Les raisins, tous les fruits acides, les melons, etc., se comportent de la même manière. Une feuille de rhubarbe placée dans une atmosphère de gaz carbonique répand au bout de quarante-huit heures une odeur vineuse, sans altération apparente, et elle donne de petites quantités d'alcool à la distillation.

« *Je me suis assuré que, dans ces phénomènes, la levûre de bière, quand on opère convenablement, ni aucun autre ferment, ne prennent naissance. C'est dans des cas exceptionnels et rares que des cellules de levûre peuvent pénétrer et passer de l'extérieur à l'intérieur du fruit.* »

La conclusion que M. Pasteur semblait devoir tirer après cette dernière phrase, que nous empruntons à son Mémoire, est que les cellules qui entrent dans la composition du fruit peuvent remplacer l'action du ferment et jouer le même rôle que ce dernier. Si M. Pasteur n'a pas tiré cette conclusion de ses expériences sur les fruits confinés, c'est qu'il ne le pouvait pas après avoir défini le ferment un être qui ne vit qu'à l'abri de l'air, et qui ne se multiplie que par bourgeonnement; et comme les cellules qui entrent dans la composition des fruits ne jouissent nullement de cette double propriété, il ne pouvait rationnellement les considérer comme remplissant le rôle de ferments. Aussi M. Pasteur préfère-t-il ne voir dans le dégagement d'acide carbonique et la production d'alcool que l'on observe dans les fruits, que l'action d'une force occulte donnant naissance à un phénomène chimique qu'il ne considère pas comme une fermentation proprement dite, réservant ce nom à celle qui se produit sous l'influence du ferment bourgeonnant. Aussi ne trouvons-nous nullement acceptable la réclamation qu'il adresse à la *Revue scientifique*, par sa lettre du 17 novembre 1875, et dans laquelle il dit que, dès 1861, il avait prévu que les cellules des plantes peuvent se comporter à l'égard des matières sucrées à la manière des ferments. Voici, en effet, ce que dit M. Pasteur dans une note insérée dans le *Bulletin de la Société chimique* :

« En résumé, la levûre de bière se comporte absolument comme une plante ordinaire, et l'analogie serait complète si les plantes ordinaires avaient pour l'oxygène une affinité qui leur permît de respirer à l'aide de cet élément enlevé à des composés peu stables, auquel cas on les verrait être des ferments pour ces matières. »

Nous ne savons si nous comprenons parfaitement le sens de cette phrase, mais elle nous semble vouloir dire : Le caractère d'un ferment est d'emprunter l'oxygène nécessaire à sa respiration aux composés qui renferment ce gaz à l'état de combinaison. S'il existait une plante qui possédât cette faculté, elle devrait être considérée comme un ferment; mais comme nous ne croyons pas qu'il existe aucune plante qui jouisse de cette propriété, nous nous croyons autorisé à déclarer qu'il n'existe pas de plante capable de jouer le rôle de ferment.

Si tel est le sens de la phrase écrite par M. Pasteur en 1861, elle est loin de prouver que ce savant chimiste eût l'idée, à cette époque, que les cellules des plantes peuvent remplacer dans l'acte de la fermentation les globules de la levûre de bière; elle contient d'ailleurs deux inexactitudes qu'il est actuellement permis de signaler. D'abord, le ferment n'a pas pour caractère de ne pouvoir respirer qu'en empruntant l'oxygène nécessaire à sa respiration aux composés avec lesquels il se trouve en rapport, puisqu'on a démontré que la levûre de bière, le type des ferments, pouvait exercer son action déeomposante aussi bien lorsqu'elle se trouve en rapport avec l'air que lorsqu'elle est privée du contact de ce fluide. En second lieu, il existe des plantes, et en grand nombre, qui jouent le rôle de ferment, en ce sens qu'elles déterminent la décomposition du sucre et le transforment en alcool et acide carbonique. M. Schutzenberger a fait voir dans ces derniers temps que des tiges de l'*elodea canadensis*, mises en rapport avec de l'eau sucrée, étaient capables de faire fermenter ce liquide (1); mais ce fait a été contesté par M. Pasteur, qui a cherché à établir que la fermentation n'était due, dans cette circonstance, qu'à l'action des germes qui se trouvent répandus à la surface de la tige d'*elodea* (2).

Opposons à ces théories si vagues et si sujettes à discussions, celles que nous soutenons depuis si longtemps avec espoir de les faire triompher.

Les cellules, les ferments, ainsi que tous les corps organisés, ont besoin d'air, non pas pour respirer, car nous ne comprenons pas bien comment pourrait s'effectuer dans une cellule ou dans un ferment l'acte que nous appelons respiration, mais pour vivre, ou mieux encore pour produire la chaleur nécessaire à leur existence. Cette chaleur ne peut être obtenue qu'à l'aide du sucre qui imprègne les divers tissus, et qui ne devient combustible qu'à la condition de fournir l'alcool qui peut seul être brûlé par l'oxygène dans le corps des êtres organisés. De là la nécessité pour la cellule d'opérer cette transformation, ou d'agir à la manière des ferments. Mais ce n'est pas seulement la fermentation alcoolique que les cellules peuvent produire, elles donnent naissance à toutes les réactions qui ont lieu dans les corps organisés, en engendrant des sécrétions dont la nature change avec l'état physiologique ou pathologique des cellules. La cellule doit donc être considérée comme le ferment universel qui intervient dans toutes les modifications chimiques que sont susceptibles d'éprouver les êtres vivants, et qui produit aussi bien la transformation du sucre en alcool et acide carbonique que le changement de l'urée en carbonate d'ammoniaque.

Dans l'organisation tout part de la cellule, tout vient y aboutir. C'est elle qui engendre l'être, et c'est elle qui le fait disparaître: c'est elle qui produit la sécrétion à l'aide de laquelle le sucre est engendré, puis transformé dans l'économie, afin de fournir la chaleur qui lui est nécessaire pour que la vie puisse continuer; c'est elle enfin qui sécrète les produits, qui en déterminant la putréfaction, sont la cause de la cessation de l'existence, et par suite de la disparition de l'être qu'elle a contribué à former.

Quant à la fermentation alcoolique, c'est un phénomène général, incessant, qui a lieu dans tout être organisé, pendant tout le temps que dure son existence, et tant que persiste la vie cellulaire, ce n'est qu'en envisageant ce phénomène de cette manière générale qu'on parvient à se rendre compte de la chaleur engendrée à chaque instant, et pendant tout le cours de la vie des êtres organisés.

---

(1) *Comptes-rendus*, t. LXXX, p. 328.

(2) *Comptes-rendus*, t. LXXX, p. 457.

ÉTUDE HISTORIQUE ET CHIMIQUE

POUR SERVIR A

L'HISTOIRE DE LA FABRICATION DU ROUGE TURC OU D'ANDRINOPLE

ET A LA THÉORIE DE CETTE TEINTURE (1)

Par Théodore Chateau

Chimiste, membre correspondant des Sociétés industrielles de Mulhouse, d'Amiens, d'émulation de la Seine-Inférieure, des sciences de Lille, etc.

§ VI

Observations de M. Bourdier, médecin, qui a résidé à Pondichéry, depuis 1754 jusqu'en 1765, sur les procédés rapportés par les missionnaires jésuites (2).

« Le Père Cœur-Doux a oublié :

« La première façon que les Indiens donnent à la toile neuve qui a déjà souffert un premier blanchissage chez le tisserand, c'est de la mettre à nud sur leurs corps, de façon que tout ce qui compose leur maison est habillé de la toile que l'on doit travailler : huit ou dix jours après elle est lavée et trempée dans une mixtion de cadoucaye, qui est le myrobolan bien pilé, et du lait de buffle caillé; il est préférable à celui de la vache, parce qu'il est commun et à meilleur marché.

« On ne bat les toiles qu'autant qu'elles sont dures et difficiles à s'imbiber. Les toiles qui ont été portées longtemps et qui sont comme usées n'ont pas besoin de cette opération; je pense que le myrobolan ne sert qu'à mieux faire pénétrer la teinture dans la toile. Il est vrai qu'il porte avec lui une gomme assez âpre, qui peut aussi servir de mordant.

« La bonté des teintures vient d'une eau qui m'a paru être un peu chargée du *natrum* (3), qui est répandu dans toutes les terres de ce pays-là. Bien des Indiens m'ont assuré qu'on se servait pour toutes les teintures, particulièrement pour le rouge, de l'eau de pluie, qui se conserve dans de grandes mares ou étangs.

« Le Père Cœur-Doux a assez bien décrit les ingrédiens et les manipulations des différentes teintures, excepté de la rouge, dont il paraît n'avoir pas été à portée de prendre une parfaite connaissance. Les ouvriers de Pondichéry ne réussissaient pas dans cette couleur.

« A Masulipatan, à Paliacat, où le rouge est admirable, on prépare les toiles comme pour toutes les autres couleurs avec le myrobolan et le lait caillé de buffle, suivant la méthode indiquée dans les *Lettres édifiantes;* ensuite on les trempe dans une mixtion de *bois de sapan* et d'alun. Un jour après, elles sont retirées, passées à l'eau et séchées. Si le rouge n'est pas beau, elles sont remises une seconde fois dans la mixtion pour les relaver et les ressécher; de là, on les mouille pour les mettre dans une décoction de *chaiaver,* où elles restent jusqu'à ce que la décoction soit bien refroidie; on répète cette opération en lavant et séchant chaque fois, jusqu'à ce que la couleur soit d'un beau rouge que l'ouvrier désire. Pour que cette couleur résiste aux différents blanchissages, on trempe les toiles dans de la *graisse de porc fondue* ou de l'huile de *gengely*, qui est notre sésame. On les retire de cette graisse pour les tordre et les faire sécher, et ensuite bien laver; on répète cette opération jusqu'à trois fois. J'ai un *quingou* (4) que j'ai fait passer jusqu'à quatre fois.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, année 1876, janvier, p. 7.

(2) *Histoires édifiantes et curieuses*, p. 193.

(3) Ne serait-ce pas plutôt *nitrum*, mot employé par les Grecs et les Romains pour désigner tantôt le carbonate de potasse, tantôt le carbonate de soude, tantôt, mais plus rarement, le nitre (salpêtre)?

Le *natron*, synonyme dans beaucoup de cas de *nitrum*, désignait, chez les anciens, notre sesqui-carbonate de soude naturel.

(4) Probablement la valeur d'une pièce de toile.

« La *graisse de porc* est préférable à l'*huile de gengely* ; les beaux mouchoirs qui nous viennent de Paliacat et de Masulipatam, ont tous passé par la graisse ; c'est cette façon qui renchérit ces sortes de mouchoirs, aussi les maîtres teinturiers en font parmi eux un très-grand secret.

« Les Indiens ne trempent leur toile dans de l'eau de bouse de vache et de crotte de cabris que pour la bien blanchir.

« La facilité que les Indiens ont de faire sécher leur toile en bien peu de temps, par les grandes chaleurs qu'il fait dans ce pays-là, ne contribue pas peu à fixer les différentes couleurs dont ils se servent.

§ VII

Nous trouvons dans le *Traité des toiles peintes*, par M. Q***, Amsterdam et Paris, 1760, une lettre de M. Beaulieu à M. Dufay (1), dans laquelle il est traité de tout ce qui concerne la fabrique des toiles peintes dans l'Inde. M. Beaulieu, dit M. Q*** (2), s'est acquitté avec beaucoup d'intelligence et d'exactitude de la mission dont l'avait chargé M. Dufay : il a fait peindre devant lui une pièce de toile, et non-seulement il a décrit tout le travail avec la plus scrupuleuse exactitude, mais, après chaque opération, il a coupé un morceau de toile qu'il a apporté avec des échantillons de toutes les matières qui entrent dans les diverses opérations.

Lettre de M. Beaulieu à M. Dufay, 1760.

« L'ouvrier dont s'est servi M. Beaulieu, à Pondichéry, a pris 6 aunes de toiles de coton cru, qu'il a fait blanchir sur le pré, sans y mettre de chaux ni d'eau de riz, comme cela se pratique pour les toiles qui ne sont pas destinées à être peintes. Lorsqu'elle a été blanchie, il a pilé dans un mortier 30 grains de Cadouca, qui sont nos myrobolans citrins; la dose est de 5 par aune de toile ; il les a délayés et bien mêlés dans 4 pintes d'eau ; il a passé dans un linge cette eau, dans laquelle il a trempé et bien frotté la toile, et l'y a laissé infuser pendant la nuit.

« Le lendemain matin, il a mis le vase qui contenait la toile et la liqueur sur le feu, et l'y a laissé bouillir pendant une bonne demi-heure, puis il l'a retirée et laissée refroidir, après quoi il l'a frottée et battue sur un billot de bois; enfin, il l'a lavée dans l'eau froide et claire, et la fait sécher.

« Il a pilé de nouveau 30 mirobolans qu'il a arrosés d'un peu d'eau en les pilant, et, les ayant réduits en consistance de pâte, il les a délayés avec 2 serres de lait de bufle. On se souviendra que *la serre est une mesure qui contient 9 onces d'huile de gengely, qui est, sans erreur sensible, de même pesanteur que l'huile de lin.*

« L'ouvrier passa ensuite cette composition par un linge et délaya les parties du mirobolan qui étaient restées sur le linge, avec 3 serres d'eau, qu'il mêla avec 2 serres de lait (nous nous sommes servis, en faisant cette opération-ci, de lait de vache, qui a fait le même effet que celui de bufle).

« Après avoir fait sécher la toile, comme nous l'avons dit, il l'a lavée dans ce mélange et, l'ayant frottée, exprimée et relavée trois fois, il l'a battue et fait sécher; elle est devenue, étant sèche, d'une couleur de citron un peu sale; l'ouvrier l'a battue alors sur un billot de bois très-dur et poli, avec des pilons d'environ 15 pouces de long, et dont le gros bout en a 6 ou 7 de diamètre, il a ensuite étendu la toile sur une table, et l'a poncée avec du charbon pilé.

« Il a entouré d'écorce, ou de paille de riz bien sèche, une livre de pierres appelées *pierres*

---

(1) *Dufay.* — Ce chimiste, avec Hellot et Macquer, furent successivement chargés, *par le gouvernement*, de s'occuper de perfectionner l'art de la teinture. Dufay étudia principalement les matières colorantes et les mordants, dont il comprit, le premier, le véritable rôle. C'est, sans aucun doute, de lui qu'il est question (en 1760) dans le *Traité des toiles peintes* de M. Q***.

(2) Il ne nous a pas été possible de trouver le nom véritable de l'auteur, qui ne s'est fait connaître que par cette initiale Q***.

brûlées (elles sont vitrioliques), il a jeté dessus quelques charbons ardents; le feu a pris à l'écorce de riz et a duré pendant près de deux heures. Après qu'il a été éteint et que les pierres ont été refroidies, il les a mises dans 2 serres de *chouris* (c'est la liqueur qui sort par incision des cocotiers), et les y a laissées pendant trois jours, les exposant au soleil pendant le jour et les couvrant pendant la nuit. Nous avons mis ces mêmes pierres dans de l'eau, et elles ont fait un effet tout pareil : la liqueur de ferraille fait aussi la même chose (1).

« L'ouvrier a tracé avec cette liqueur tous les traits qu'il avait poncés sur la toile, dans les endroits qui devaient être bleus, verts ou violets.

« Il a fait bouillir 4 onces de *bois de Japon* (2) (qui est le même à peu près que notre bois de Brésil ou Fernambouc), dans une serre d'eau, jusqu'à réduction de moitié; et, en retirant cette liqueur de dessus le feu, il y a jeté un once d'alun en poudre.

« C'est avec cette liqueur qu'il a tracé les contours de tout ce qui devait être rouge ou jaune dans la toile. Il s'est aussi servi de ces deux liqueurs pour ombrer par des hachures tout ce qui devoit l'être, tant en rouge qu'en noir; car il faut observer que l'infusion des pierres vitrioliques devient noire sur la toile préparée avec le mirobolan. Il se servoit, pour former ses traits, d'une espèce de plume faite de deux petites lames de roseau appliquées l'une contre l'autre, et attachée à un petit manche de la grosseur d'une plume ordinaire.

« Après cette préparation, la toile est jaunâtre; les contours et les ombres des tiges, des feuilles, ou de quelques fleurs, sont noirs, et ceux des autres fleurs sont d'un rouge assez pâle et assez désagréable; mais on verra bientôt que ce rouge ne demeure pas, et qu'il ne sert que de préparation à l'autre.

« L'ouvrier a lavé ensuite la toile dans l'eau, et la fait sécher à moitié; il a pilé une livre et demie de *rais de chaye*, et, l'ayant bien pulvérisée, il l'a mise dans 6 pintes d'eau; il a plongé dans ce mélange la toile qui était encore humide, et la fait bouillir pendant deux heures, ayant attention de remuer souvent la toile; il a retiré le vase de dessus le feu, et a laissé la toile dans ce bain jusqu'à ce qu'il fût refroidi; après quoi il l'a retirée, l'a lavée dans l'eau fraîche, et l'a fait sécher.

« Le fond est un peu plus gris et plus obscur que dans la première opération; les traits noirs le sont beaucoup davantage, et ceux qui, après la première opération, étaient d'un rouge pâle, sont d'un rouge très-foncé et assez vif.

« Pour faire perdre au fond de la toile la couleur sale qu'elle avait contractée par l'opération que nous venons de voir, il a délayé 3 livres de fiente de cabri dans 8 pintes d'eau; une heure après il a mis la toile dans ce mélange, et l'y a laissée toute la nuit; le lendemain matin il l'a bien exprimée et l'a étendue sur le bord d'un étang; il jettait de temps en temps de l'eau dessus pour l'entretenir humide; le soir il l'a mit tremper dans ce même mélange de fiente de cabri et d'eau, dans lequel il l'avait mise la veille, et l'y laissa pendant la nuit; le lendemain il la remit sur le bord de l'étang, et continua les mêmes opérations le jour suivant, si ce n'est que le soir de ce dernier jour il la lava bien dans l'étang et la fit sécher entièrement.

« Le fond est devenu presque blanc, n'ayant qu'un petit œil jaunâtre en quelques endroits, le rouge est un peu plus vif.

« La toile étant séchée, il l'a lavée dans une eau de riz très-claire, l'a fait sécher, et l'a battue sur le même billot poli dont nous avons parlé, et l'a étendue sur une toile.

« Il a tracé, avec de la cire fondue, les petits traits ou ombres qui servent à panacher les fleurs destinées à être bleues ou vertes. Cette cire empêche la couleur bleue de prendre dans

---

(1) Ces pierres brûlées, vitrioliques, doivent être des schistes alumino-ferrugineux. — Le liquide sortant par incision des cocotiers doit fermenter et devenir acide par l'acide acétique (ou autre acide végétal) qui se forme. Les pierres brûlées, vitrioliques, doivent donc, avec ce liquide, fournir de l'acéto-sulfate d'alumine ferrugineux, en un mot, un mordant.

La liqueur appelée *chouris* est probablement la même chose que le *callou*, ou liqueur aigrie du fruit du cocotier.

(2) M. Beaulieu veut probablement dire *bois de Sapan*.

ces endroits, qui par conséquent, demeurent blancs, et font les réserves blanches qu'on voit dans les toiles des Indes, et qui sont quelquefois d'une délicatesse extrême.

« L'ouvrier se servoit, pour former ces traits, d'une espèce de plume composée de deux fils de fer ajustés à un petit manche de bois avec des bandes de toile de coton qui forment en cet endroit un petit tampon en forme d'olive, de près de 1 pouce de diamètre, de l'extrémité inférieure duquel sortent les deux petits bouts de fil de fer.

« L'ouvrier s'est ensuite servi de la même plume de fer pour entourer de cire fondue toutes les fleurs, feuilles et tiges qui doivent être bleues ou vertes; après quoi il a enduit de la même cire tout le fond de la toile en entier, n'épargnant précisément que les parties dont nous venons de parler, et qu'il avoit entourées d'abord, afin d'avoir moins besoin de ménagement et d'attention en cirant le reste de la toile : il se servoit pour cette opération du tampon de coton, dont nous venons de parler, et, pour cet effet, il ne faisait qu'incliner la plume, afin que le tampon portât sur la toile; au lieu qu'en faisant les contours, il la tenoit droite, et, par ce moyen, ne se servoit que du petit bec de fer.

« La toile étant cirée dans tous les endroits où elle le doit être, il l'a pliée en plis de 4 à 5 pouces, et l'a trempée plusieurs fois de suite dans une jarre pleine de teinture bleue; il l'a ensuite étendue, et a mis de la même liqueur sur les endroits où elle lui paraissoit n'avoir pas assez pris; après quoi il l'a étendue à l'ombre et l'a fait sécher. Il a enlevé toute la cire, en la plongeant plusieurs fois dans l'eau bouillante et changeant l'eau de temps en temps. La cire étant détachée, il a donné à la toile trois lessives avec l'eau et la fiente de cabri, l'exposant chaque jour au soleil, et l'arrosant comme il a déjà été dit. Il l'a fait sécher.

« Pour la septième opération, l'ouvrier fit tremper pendant une demi-heure la toile dans 2 pintes d'eau mêlées avec 1 serre de lait de buffle, la fit sécher, la battit sur le billot poli et l'étendit sur une table. Il s'agissait alors de panacher d'un rouge moins foncé des fleurs qui devaient être jaunes, et de blanc celles qui devaient être violettes; il panachait les premières par de petits traits ou hachures faites avec la composition d'alun et de bois de Japon, et les secondes avec de la cire fondue.

« *Huitième opération.* — Il mit ensuite dans 8 serres d'eau, 1 once et 1 gros d'alun et même quantité de *terra merita* (1); il laissa infuser le tout pendant une nuit, et enduisit avec cette liqueur tout ce qui devait être orangé; il mêla 1 serre de la liqueur faite avec les pierres vitrioliques, dans 10 serres de *canque aigre* (c'est de l'eau de riz qu'on avait laissée pendant dix jours à l'air; elle se peut facilement remplacer ici par nos eaux sûres). Il laissa reposer ce mélange pendant une nuit et s'en servit pour enduire les endroits qui devaient être pourpres ou violets.

« *Neuvième opération.* — Il pulvérisa 4 livres de *rais de chaye*, les mit dans 8 pintes d'eau et, y ayant plongé la toile, il la fit bouillir à très-petit feu pendant quatre heures, ayant attention de remuer très-souvent la toile, il l'a laissa dans le vase jusqu'à ce que la liqueur fût refroidie; alors il la retira, l'exprima et la fit sécher.

« Dans cet état, le rouge est beaucoup plus beau qu'il n'était et qu'il ne doit rester, et ce qui doit être violet est couleur café.

« *Dixième opération.* — La dixième opération consiste à laver la toile dans de l'eau avec la fiente de cabri, et à l'exposer au bord d'un étang pendant trois jours consécutifs, comme il l'avait déjà fait deux fois pendant le cours du travail; c'est pour enlever le fond roussâtre que lui avait donné le *rais de chaye;* il l'a lavée et frottée ensuite plusieurs lois dans une eau de savon tiède, puis dans de l'eau fraîche et l'a fait sécher.

« *Onzième opération.* — L'ouvrier lava la toile dans 2 pintes d'eau mêlées avec un peu de lait de buffle et la fit sécher. Il pulvérisa 8 onces de *fleurs de cadouca* (2) et 1 once de *mirobolans*, qu'il mit tremper pendant seize heures dans 8 serres d'eau.

---

(1) Racine de curcuma. Voir la note précédente.

(2) Fleurs de *cadouca*, fleurs de myrobolans. C'est le *Kadoncaie-poo* indiqué par D. Gonfreville. Il y en a de deux qualités : la première vaut, aux Indes, 53 centimes le kilogramme, et le deuxième 43 centimes.

Au bout de ce temps, il jetta dans cette composition 2 onces de rais de chaye pulvérisé, et la fit chauffer jusqu'à ce qu'elle fût prête à bouillir, et se servit de cette liqueur pour enduire tout ce qui devoit être vert ou jaune sur la toile.

« *Douzième opération.* — Après que la toile fut sèche, il mit dans 12 pintes d'eau 2 livres de *chaouroux* (1) (sable terreux et salé qui se trouve sur le bord de la mer), et 1 livre de *savon* en petits morceaux; ayant brouillé cette eau avec un bâton pendant une demi-heure, il la laissa reposer pendant deux heures, après quoi il versa dans un autre vase ce qu'il y avait de clair dans cette liqueur; il y lava la toile et l'étendit sur le bord d'un étang, de l'eau duquel il l'arrosait de temps en temps. Le soir il l'a battit sur une pierre, et le lendemain matin il la fit sécher; l'opération est alors entièrement finie et il ne reste plus qu'à donner le lustre à la toile.

« *Treizième observation.* — Pour cet effet, on trempe la toile dans de l'eau de riz plus ou moins épaisse, et suivant que l'on veut l'apprêt plus ou moins fort; et lorsqu'elle est sèche, on lui donne le brillant en la frottant fortement partout sur un billot de bois poli, avec une coquille bien lisse et bien unie : on la plie bien proprement et on la met en presse.

« Il n'y a personne qui, en lisant cette opération, ne soit surpris de sa longueur extrême et de sa difficulté, et l'on a peine à concevoir qu'un ouvrage qui demande un travail si prodigieux soit donné à si bon prix. »

§ VIII

Dans le même traité de M. Q***, nous trouvons écrit à la main la copie d'un Mémoire envoyé en 17.. (2) à M. de Jussieu par M. Couzier, avec une caisse contenant les treize drogues dont il est parlé dans la lettre précédente de M. Baulieu.

Drogues pour teindre en rouge et la manière de s'en servir.

« Feuilles de Cacha, qui est un arbre;
« Racines de Chayver, ou l'*écorce de l'arbre* appelé *Monamaram* (3).
« Cendres de Narviby *(Achiranthes aspera,* L.) (4);
« Huile de Gengeli (*Sesamum orientale*), ou d'*Ilipé* (5), ou la graisse de cochon.

« On fait tremper, par exemple, le fil de coton, si c'est ce qu'on veut teindre, dans l'eau pendant deux ou trois jours, après lesquels on lave bien le coton et on le laisse sécher. On le fait ensuite tremper dans une des huiles, ou dans la graisse ci-dessus, pendant trois jours, après quoi il faut le laver avec de l'eau. On met ce coton ainsi lavé dans quelque vase avec des cendres de Narviby, avec lesquelles il faut le laisser un jour. Ce coton est mis ensuite, sans le laver et sans en ôter les cendres, dans une décoction faite avec les racines de chayver, ou l'écorce de l'arbre appelé *Monamaram* (mais les racines de Chayver ont plus d'effet), et les feuilles de *cacha;* dans laquelle décoction ou teinture il faut que le coton reste un jour, un homme le remuant de temps en temps. Cette teinture sera chaude quand on y mettra le coton, et il faut qu'elle conserve sa chaleur tout le temps que le coton y restera. Pour faire

---

(1) *Chaouroux?* Probablement une espèce d'*olla munneo,* ou terre saline.

(2) L'année n'est pas complétée.

(3) *Monamaram.* Il s'agit peut-être ici de l'écorce du *sembouram* (en tamoul), provenant des racines d'une sorte de liane très-commune sur la côte de Malabar, où elle est appelée *souroul.* Cette écorce remplace le chaya-ver, dans les Indes, pour l'obtention du *rouge brun.*

(4) *Achyranthes,* de deux mots grecs : paille et floraison. Genre de la famille des Amaranthacées, L. Ce genre ne renferme qu'environ douze espèces, dont la plupart croissent dans la zone équatoriale (Hœfer). Ici ces cendres de narviby correspondent sans aucun doute à celles des *nayourivi* (*Achyranthes atropurpurea*), dont il a été question dans une note précédente.

(5) *Huile* ou *beurre d'Illipé,* des Indes, extrait du *Bassia longifolia* (Sapotacées); *Illipi ennai,* en tamoul, employé aussi pour la fabrication du savon, pour l'éclairage, et aux Indes pour l'alimentation des classes pauvres (Bernardin). — Voir notre *Traité des corps gras industriels,* 2e édition. Paris, 1864.

ladite teinture, il faut écraser les feuilles de Cacha et les racines de Chayver, ou ladite écorce, si on s'en sert.

« A l'égard du Chayver, il y en a de trois espèces : les racines de la première sont les meilleures, et celles de la seconde meilleures que celles de la troisième.

« La racine de Chayver m'a paru d'abord ressembler à une plante précieuse que j'ai vue aux Canaries, et que je vous envoie. Les Espagnols l'appellent *orchilla*, et en français je crois que c'est *orchele* (*Lichen rocœlla*). Elle croît dans les endroits les plus escarpés des montagnes de l'île de l'Agoumer, qui est une des Canaries, et dont cette plante fait le principal revenu. Elle vient haute tout au plus de 3 à 4 pouces. On s'en sert pour toutes sortes de teintures et, pour cela, on la fait pourrir dans de l'urine. Il y a apparence qu'on ne se sert de cette drogue que pour donner lieu aux teintures de pénétrer davantage les étoffes et s'y attacher plus fortement. Les Anglais se servent beaucoup de cette plante (1). »

§ IX

Voici maintenant la description des *procédés pratiqués sur la côte de Coromandel* (2) *pour donner aux étoffes une belle couleur rouge.*

Ces instructions sont adressées par M. Machlachlan, à la Société pour l'encouragement des arts, de Londres; elles lui ont été communiquées par un de ses amis de Madras.

Instruction pour teindre en rouge clair 4 aunes d'étoffes de coton ayant $^3/_4$ de ligne.

« 1° L'étoffe ayant été bien lavée et séchée, afin d'en séparer la chaux et la substance mucilagineuse qui sert dans l'Inde à blanchir et à apprêter les étoffes, on la met dans un vase de terre contenant 12 onces de chaye (le *chaye* ou *racine de teinture rouge*) et un gallon (4 pintes environ) d'eau, et on fait bouillir le tout pendant quelque temps.

« 2° Après qu'elle a été retirée, lavée à l'eau claire et séchée au soleil, on la met de nouveau dans un pot de terre contenant 1 once de myrobolans ou de noix de galle concassés et 1 gallon d'eau, et l'on fait bouillir jusqu'à ce que le tout soit réduit à moitié; quand la lessive est refroidie, on y ajoute un peu de *lait de vache* et, après que l'étoffe est suffisamment imbibée, on la retire pour la faire sécher au soleil.

« 3° Il faut encore rincer l'étoffe à l'eau froide, la sécher au soleil, la plonger ensuite dans 1 gallon d'eau à laquelle on ajoute un peu de lait de vache et $^1/_4$ d'once de noix de galle pulvérisées, et après qu'elle y a trempé quelque temps, on la fait sécher de nouveau. — Cette étoffe étant rude au toucher à la fin de l'opération, est roulée et battue jusqu'à ce qu'elle devienne souple.

« 4° On fait infuser 6 onces de *bois d'Inde* moulu dans 6 pintes d'eau froide, et on laisse reposer le mélange pendant deux jours; le troisième jour, on le fait bouillir jusqu'à ce qu'il soit réduit aux deux tiers et qu'il ait contracté une couleur rouge clair; et, avant qu'il soit refroidi, on ajoute à chaque pinte $^1/_4$ d'once d'alun pulvérisé; l'étoffe y est plongée à deux reprises et, dans l'intervalle, séchée à l'ombre.

« 5° Trois jours après, on la lave à l'eau claire et on la laisse sécher à moitié au soleil; alors on la plonge, à la température d'environ 120° Farenheit, dans 5 gallons d'eau à laquelle on ajoute 50 onces de *chaye pulvérisé*, et qu'on fait bouillir pendant trois heures; on retire le vase du feu, mais on y laisse l'étoffe jusqu'à ce que la liqueur soit entièrement refroidie; ensuite on la tord faiblement, et on l'étend au soleil pour la faire sécher.

« 6° Après avoir fait bien délayer dans 1 gallon d'eau environ $^1/_2$ pinte de *crottin de brebis*, on y plonge entièrement l'étoffe, qui sera retirée aussitôt et séchée au soleil.

---

(1) Évidemment M. Couzier fait erreur dans sa description, et confond complétement l'orseille avec la racine de chaya-ver, ou garance des Indes.

(2) *Côte de Coromandel.* La Karnatic, ou la Carnate actuelle, où la France possède deux établissements : Pondichéry et Karical.

« 7° L'étoffe est soigneusement lavée à l'eau froide, et étendue sur un banc de sable, que l'on préfère généralement dans l'Inde au gazon; on la laisse dans cet endroit pendant six heures, en l'arrosant avec de l'eau claire à mesure qu'elle sèche, afin de terminer et de perfectionner l'opération; la couleur produite par ce procédé sera d'un beau rouge clair.

Instruction pour donner une belle couleur rouge à 8 onces de coton filé.

« 1° On met dans un vase de terre 1 gallon $^1/_2$ de cendres de bois avec 3 gallons d'eau, et on laisse reposer le mélange pendant vingt-quatre heures, pour le rendre propre à l'usage.

« 2° Il faut verser dans un pot de terre les matières premières suivantes, savoir : $^3/_4$ de chopine d'huile de Gengelly, $^1/_2$ pinte de crottin de brebis soigneusement délayé dans l'eau et 1 pinte de la lessive susmentionnée. Après parfaite combinaison de ces ingrédients, on les verse successivement sur le coton, qui se trouve dans un autre vase et jusqu'à ce qu'il en soit pénétré; on répète cette opération, et lorsqu'il est entièrement imprégné, on laisse tremper le coton jusqu'au lendemain.

« 3° Après l'avoir retiré, on l'étend au soleil pour le faire sécher; alors on prend $^3/_4$ de pinte de lessive de cendres, dans laquelle on roule et on presse le coton convenablement, et où il reste jusqu'au lendemain.

« 4° Le même procédé est renouvelé 3 ou 4 fois, et interrompu jusqu'au jour suivant.

« 5° Le coton ayant été de nouveau lessivé comme la veille et convenablement séché au soleil, on prépare une liqueur composée de $^1/_4$ de chopine d'huile de Gengelly, et de $^3/_4$ de pinte de lessive de cendres, dans laquelle on le presse et on le tord suffisamment et où il reste jusqu'au lendemain.

« 6° et 7° On procède comme la veille, et on fait sécher le coton au soleil.

« 8° L'opération, à l'aide de la lessive de cendres, est renouvelée trois ou quatre fois, comme dans les procédés 3, 4 et 5; ensuite on prépare un mélange composé de $^1/_2$ pinte d'eau, dans laquelle on a fait délayer préalablement du crottin de brebis, de $^1/_4$ de chopine d'huile de Gengelly, et de $^3/_4$ de pinte de lessive de cendres; après que le coton y a été pressé et tordu, on l'étend au soleil.

« 9°, 10°, 11°, 12°, 13°. Même procédé répété.

« 14° Le coton étant lavé à l'eau claire, on le tord et on le presse dans un linge jusqu'à ce qu'il soit presque sec; alors on le met dans un vase contenant $^1/_4$ de chopine de *racine de chaye* pulvérisée, et $^1/_2$ pinte de *feuilles de cashaw* (1) et 5 pintes d'eau pure, où il est de nouveau pressé et tordu et laissé jusqu'au jour suivant.

« 15° Le coton ayant été tordu et séché au soleil, on répète le procédé de la veille, et on le laisse tremper.

« 16°, 17°, 18° Tordez-le bien, séchez-le au soleil, et répétez l'opération de la veille.

« 19° Après l'avoir tordu et fait sécher au soleil, on fait bouillir le coton pendant trois heures dans une liqueur contenant la même quantité de *racine de chaye* et 5 pintes d'eau, et où il reste jusqu'à ce qu'elle soit refroidie.

« 20° Pour terminer l'opération, il suffit de laver le coton avec soin, à l'eau froide, et de le faire sécher ensuite au soleil. »

---

(1) *Feuilles de cashaw.* — Probablement l'*anacardium*? *Wild cashew* de la Guane anglaise, plante astringente contenant 2 $^1/_2$ pour 100 de tannin.

Ces feuilles de *cashaw* ne seraient-elles pas les mêmes que celles indiquées *cassa* par D. Gonfreville, et *cacha* par les missionnaires Du Halde et Poure?

§ X

Donnons aussi un procédé indien, employé à Condavir (1).

« On fait tremper les fils (précédemment mis dans une lessive bouillante), pendant six heures dans un bain fermenté, dans lequel on ajoute du lait et qui contient du tannin. On sèche, on frappe, on trempe dans un bain huileux; on sèche de nouveau, on fait bouillir dans une dissolution d'alun dont on a précipité l'acide par la chaux, et à laquelle on a ajouté du lait. On teint avec la garance du pays (chaya-ver ou autre). »

Cette description fait naître l'idée que le procédé employé à Condavir doit être un procédé d'importation européenne, ou qu'il a été examiné par une personne du métier n'attachant pas d'importance aux détails si minutieux du travail des ouvriers indiens.

Enfin, pour que cette première partie de notre travail soit complète, terminons par la description des procédés tels que D. Gonfreville les a vu pratiquer dans les Indes, de 1827 à 1845, pour la fabrication des mouchoirs teints en rouge enfumé à Madras, et des turbans teints en rouge vif à Maduré, description que nous empruntons aux remarquables Mémoires de ce savant praticien sur l'industrie de l'Inde.

On verra, par les descriptions qui vont suivre, qu'il est curieux d'observer combien les procédés indiens sont restés stationnaires; car, à plus d'un siècle de distance, D. Gonfreville retrouve sensiblement les mêmes moyens que ceux que nous avons décrits d'après les missionnaires jésuites. Faut-il attribuer cette immobilité au caractère essentiellement routinier des Indiens, ou ces procédés ne peuvent-ils subir sur place aucune amélioration profonde?

La dernière raison qu'on a quelquefois invoquée, nous paraît spécieuse, car il est permis de croire que l'importation aux Indes des éléments européens, scientifiques et pratiques, modifierait, sans aucun doute, les procédés indiens et en diminuerait la longueur.

§ XI

ROUGE DE MADRAS

1° APPRÊTS (huilages).

« 1° *Débouilli*. — *Décruage*. — On décreuse jusqu'à demi-blanc par deux lessives de *karum* (2) et une exposition de huit à dix jours sur le pré; la rosée, qui, dans ce pays est très-abondante, contribue beaucoup au blanchiment facile des cotons et des tissus; elle renferme de l'air très-riche en oxygène, qui agit puissamment sur les matières étrangères au coton et les détruit.

« En France, les mois de mai, juin, juillet et août, plus abondants en rosée, permettent de blanchir plus vite. On peut croire aussi que le coton lui-même, ainsi blanchi, conserve une certaine quantité d'oxygène favorable aux opérations ultérieures qu'il doit subir pour la teinture.

« 2° *Bain bis*. — Les schettys (3) de Madras opèrent le plus ordinairement à la fois sur une partie de coton de plusieurs *mans* (4), 4 à 500 livres; on compte ici pour 50 kilogrammes de coton. Le bain bis se prépare ainsi :

---

(1) *Condavir*. — Ville de l'Indostan, présidence de Madras, province des Serkars septentrionaux, à 22 kilomètres de Gumtoor, 2,700 habitants.

Ce procédé est extrait de l'ouvrage, déjà cité, de Leuchs, qui a reproduit la description très-laconique donnée par Le Goux de Flaix, dans son *Esssai sur les Indes orientales*.

(2) *Karum*, en malabare, signifie *sel*. — C'est, dans le cas qui nous occupe, la solution alcaline provenant du lessivage des cendres de Naiourivy. — Les Indiens nomment aussi *karum* la lessive caustique qu'ils obtiennent en lavant la terre alcaline qu'ils appellent *olla munnoo* (*munno*, signifie terre) et en décarbonatant la lessive par de la chaux provenant de coquillages calcinés.

(3) *Schettys*, ouvriers teinturiers indiens. — Les *coulis* et les *parias* sont aussi employés comme ouvriers. Les coloristes en toiles sont appelés *moutchys*.

(4) *Man*, poids indien représentant 12 kilogrammes.

5 litres de bain *sickiou* (1), provenant d'autres apprêts dont la composition va se déduire des opérations qui suivent;

« 3ᵏ.75 de *fiente de cabri*, qu'on délaye dès la veille avec une douzaine de litres de lessive de cendres de *naiourivi*, à 1° Baumé;

« 63 serre, ou 23ᵏ.184 d'*huile de Gengely* (sésame);

« Bain de cendres de *Naiourivy*; on emploie 15 mesures (2) de cendres, on fait d'abord un bain blanc bien émulsionné, bien homogène, et dont l'huile soit bien combinée comme pour le savon; on fait une quantité de bain suffisante pour les deux bains bis, soit 50 à 60 litres. On y ajoute le bain de sickiou et de fiente de cabri, bien filtré, bien homogène; le tout bien pallié forme le *bain bis*, marquant 2°.³/₄ Baumé.

« On manœuvre le coton dans ce bain, livre par livre, en le pilant, tordant, crêpant et rabattant plusieurs fois; un quart de livre s'ajoute à chaque passe. Cette opération se fait dans un plat, sans avances de bain et, pour ainsi dire, à sec; — et non pas dans une terrine, comme dans nos ateliers, par 2 livres de coton à la fois, et 8 à 10 litres d'avances, puis 1 litre environ ajouté à chaque passe. — A mesure qu'on passe, on a tordu également et on empile à mesure, dans de grandes jarres, pouvant contenir juste 1 partie de coton bien tassé et le moins d'air possible; la jarre pleine, on la couvre, et après trente-six à quarante-huit heures on en retire le coton et on le met sécher, ce qui se fait après chaque bain.

« 3° *Deuxième bain bis.* — On n'a employé pour le premier bain que la moitié de la composition qui a été faite; on donne de même le second bain bis avec l'autre moitié, on rabat avec mêmes manœuvres et mêmes soins.

« 4° *Sels.* — On donne un bain de lessives de cendres de naiourivy, marquant ¹/₄ de degré; on le répète, on manœuvre aussi pour ce bain sans avances, et seulement avec ce qu'il en faut chaque fois pour que la passe absorbe tout par un degré convenable de la torsion; il faut proportionner d'ailleurs le tout pour que le mateau soit peu humide et surtout ne puisse pas couler; on pose en jarres quarante-huit heures, ce qui se fait chaque fois, et une fois pour toutes ne se dira plus. On étend sur des roseaux ou des cordes, et non sur le pré comme pour le blanchiment; on sèche en manœuvrant souvent à l'étendage, pour égaler et empêcher de couler.

« 5°, 6°, 7°, 8°. — On donne ainsi quatre ou cinq sels successivement. — On fait le premier essai au curcuma, qui consiste à vérifier la teinte qu'il donne au contact du coton apprêté; on l'essaie de temps en temps, jusqu'à ce qu'il donne la teinte rouge orange convenable, que l'habitude et l'expérience seules font bien juger pour reconnaître que les apprêts sont suffisants.

« 9° *Bain blanc.* — Après le dégraissage, on a composé un bain avec six mesures d'huile de Gengely et de la lessive de cendres de Naiourivy à 1 degré ³/₄, six serres ou 2ᵏ.20. — Même manœuvre et mêmes soins qu'au bain bis.

« 10°, 11°, 12° *Trois sels.* — On augmente successivement la force de la lessive, depuis ¹/₄ de degré jusqu'à 1 degré ¹/₂, et chaque fois on fait sécher. Cette série d'opérations a pour but principal d'étendre et faire pénétrer également l'huile par tout le coton, et il est bien probable qu'il y a outre cela une action particulière de l'air sur l'apprêt huileux. On fait le deuxième essai au curcuma (comme ci-dessus).

« 13° *Bain blanc.* — Semblable au neuvième bain.

« 14° *Sel dernier.* — On fait alors le troisième essai au bain de curcuma, et les apprêts ont été définitivement trouvés suffisants.

« 15° *Dégraissage.* — C'est une des opérations les plus importantes pour la réussite ultérieure

---

(1) *Sickiou.* — Ce mot est dérivé évidemment de l'expression indienne *neiley-sickiou;* D. Gonfreville l'emploi ici comme synonyme dans le sens des teinturiers français, c'est-à-diro aux *avances* concentrées.

(2) *Mesure.* — Une mesure de cendres de naiourivy, non tassées, pèse 325 grammes.

Ces cendres proviennent de l'incinération de l'*Achyrantes atropurpurea* (Amaranthacées).

de la teinture. — On trempe dans un bain d'eau pure à 23° centigrades (température ordinaire à Pondichéry). — On dégraisse ensuite avec la lessive de cendres de *Naiourivy* ou *Karum*, qui doit toujours être employée liquide et marquer deux degrés à deux degrés $^1/_2$.

« On a donné le premier dégraissage un peu alcalin après la huitième opération, et le second après la quatorzième opération; le premier se fait dans l'eau simple ou bien un peu alcaline, et le second dans un bain d'eau pure ou mêlée d'un peu de *Karum*; cela se détermine par l'expérience et selon l'état des apprêts et est un peu variable. On laisse tremper le coton à court bain cinq à six heures, en l'y manœuvrant deux fois à intervalles égaux, puis on le tord à la main, car les Coulies n'emploient ni cheville, ni chevillon, ni chevillette; puis on le lave, crêpe et bat plusieurs fois, et il y a pour cela de larges dalles en granit à fleur d'eau dans les étangs ou rivières.

« Ces bains de dégraissage sont très-concentrés, l'opération se faisant à très-court bain et formant ce qu'on appelle *nelley-sikiou*; ils servent, comme on l'a vu au commencement, pour apprêts à d'autre coton. Ce bain marquait 2 degrés $^1/_4$. L'état de ce bain donne aussi des indices si les apprêts sont bien réussis. Le coton est alors roide à peu près comme s'il était encollé. Le coton (les 50 kilogrammes mis en œuvre), après le premier dégraissage, pesait $75^k.4$; donc les apprêts l'avaient augmenté net de $25^k.5$. — Après le second dégraissage, cette augmentation était réduite à 15 kilogrammes, c'est-à-dire à 30 pour 100. — Ainsi bien fini de ses apprêts, le coton est d'un blanc parfait; on sèche.

« Les apprêts dont nous venons de parler ci-dessus durent soixante-cinq jours (!).

2° ASTRINGENTS (engallage).

« On fait infuser dans de l'eau fraîche des feuilles sèches de *Cassa*, grossièrement pilées, $17^k.500$ pour la première fois; puis on brasse bien le bain et, sans retirer le marc, on y manœuvre le coton partagé dans quatre jarres, et on l'y laisse tremper jusqu'au lendemain. On le tord ensuite et on le sèche. Ce bain astringent communique au coton l'odeur et la couleur, à très-peu près semblables, du bain de sumac de Malaga, et, selon toute vraisemblance, à très-peu près aussi la même préparation, la même disposition, en un mot, le même apprêt comme astringent. Toutefois, comme la dose est relativement plus forte que celle du sumac, et qu'il paraît fournir autant, on doit estimer que la couleur jaune qu'il produit reste ensuite participant dans la teinte jaunâtre et enfumée, particulière aux rouges des mouchoirs de Madras; teinte solide qui les caractérise et les fait estimer.

« On garde le coton sec huit jours ainsi sans lui faire subir aucune autre manœuvre; cette station n'est pas indifférente : pendant ce temps, il s'exerce et s'accomplit une action bien prouvée entre l'huile dont le coton est primitivement imprégné en forte proportion, comme on l'a vu, et entre la substance astringente, et la teinte se fonce sensiblement. »

3° MORDANTS.

« On fait dissoudre de l'alun dans la proportion de 5 hectogrammes pour 2 kilogrammes $^1/_2$ de coton, soit 10 kilogrammes pour 50 kilogrammes dans 25 à 30 litres d'eau. On manœuvre dans le mordant à très-court bain, comme on le voit par le peu d'eau employée; et par de longues manœuvres les Coulies suppléent à tout, et évitent le *bringeage* qu'on aurait assurément par nos manutentions ordinaires. — On garde plusieurs jours le coton mouillé dans des jarres bien closes et lutées; après huit à quinze jours, on fait sécher et on bat, lave et sèche pour un rabat à un deuxième alunage, moitié plus faible, avec même soin, même temps et même lavage, puis on sèche. — On fait ici l'essai du *vartanguy* pour donner un derniel sel, ou plutôt un bain de *dégorgeage*, dans lequel on ajoute de la fiente de cabri ou chèvre, comme au premier bain bis; on laisse encore quelques jours sur ce bain à $^1/_4$ degré, et ce repos est nécessaire pour désacidifier le mordant, pour l'alcaliser, dernier état seul favorable à la teinture au *chaya-ver*. On lave, bat, crêpe, etc., et enfin le coton est prêt pour la teinture. »

NOTA. — Sur le mordant d'acétate d'alumine bien dégorgé, la teinture au *chaya-ver* réussit parfaitement.

« Dans plusieurs *aldées* (1), dit Gonfreville, on opère le teint sans mordant, c'est-à-dire sans alun, et il a remarqué « que les bains d'huile seuls donnaient déjà une grande affinité au coton pour la partie colorante du *chaya-ver*, et que les sels mêmes employés pour les bains d'huile devaient contenir quelque base favorable à cette action. »

A propos de cette remarque, Gonfreville relate les premières expériences faites par M. Moutchy, de Madras, sur 3 touques (2), ou 10 livres $^1/_2$ de coton, pour rouge des Indes :

« On a fait à peu près les mêmes opérations préliminaires que ci-dessus, et on a, de suite après le dégraissage, commencé immédiatement l'opération du teint au *Cassa* et au *Chaya-ver*, sans intermédiaire d'alun ni d'aucun autre sel équivalent; et en huit ou dix passes successives dans le bain de *chaya-ver*, *cassa* et *noona*, à tiède (température de l'eau au soleil), dans de grandes jarres enfouies dans le sable, la couleur a monté successivement par toutes les nuances, depuis un rouge clair un peu orangé jusqu'à celle du rouge des Indes le plus intense. »

4° TEINTURE.

« Pendant la pose du coton pour le mordant et le dégorgeage, on a préparé le *Chaya-ver* et le *Noona;* on trie les racines du chaya, on les émonde, on en partage le haut et le bas; la première partie contenant moins, ou quelquefois même ne contenant pas de substance colorante, sert pour la première teinture; et la seconde partie, la racine nette, sert pour les dernières teintures et même seule pour les belles couleurs. On pile, on vanne, on tamise, et, pour ces diverses préparations, on tient à ne se servir que d'ustensiles de granit ou de bois, jamais de fer; on broie et pulvérise seulement les racines de *Noona*, qui, plus grosses, n'ont pu être coupées que par des outils de fer, qu'on a grand soin de garantir de la rouille. Ces deux substances pulvérisées ainsi, on ajoute un peu d'huile de sésame au *Chaya-ver* qu'on remue; une serre suffit pour 100 kilogrammes de *Chaya-ver;* alors tout est prêt la veille, et on procède à la teinture.

« *Teinture* ou plus exactement *retirage*. — On a pesé 18 kilogrammes de *Cassa-elley* (3) et 18 kilogrammes de *Ncona marum* (4), le tout en poudre très-fine pour deux fois. On se sert d'huile de Palma-christi dans cette pulvérisation du *Cassa*. On garde et emploie pour des cotons très-gros et des teintures plus communes les déchêts de ces trois substances qui ont résisté au pilon et resté sur le crible, ou bien on les fait infuser convenablement, on en jette ensuite le marc, et le bain décanté sert alors en place d'eau pour composer un nouveau bain. — On a divisé la partie de 50 kilogrammes de coton en cinq lots égaux, soit 10 kilogrammes à chaque; on avait cinq panelles inégales, et cinq Coulies-parias ont fait les manipulations.

« On a d'abord bien pallié le bain tiède sans feu, eau et marc, et on y a jeté vivement et tout à la fois les 10 kilogrammes de coton divisés en une trentaine de mateaux; on a remué, tourné et cabriolé le tout avec quelques précautions, pour que les poudres des substances colorantes se répartissent d'abord également, et puis pour ne point brouiller les mateaux chaînés; puis on a manœuvré chaque mateau tour à tour, et par un tour de main particulier à l'ouvrier indien en pressant et tordant à chaque *prise de main*, et en parcourant ainsi chaque mateau sur toute sa longueur, et cela par récidive, cinq ou six fois à chaque manœuvre. Il est bien entendu qu'on a laissé le *Noona* et le *Cassa*, et qu'on ne les a pas séparés pour n'en employer que l'infusion, comme on le fait en France pour le bain de sumac, qu'on tire à clair pour en imprégner le coton. On opère à très-court bain et sans feu, mais il faut tenir compte de ce qu'on a fait l'infusion dans des jarres de terre exposées au soleil, et qu'on opère à Pondichéry à 100° Farenheit, température actuelle de l'air. On a manœuvré une heure et demie tors par tors; le coton paraît d'abord un peu bringé, jau-

(1) *Aldées*. — Villages indiens.

(2) *Touques*. — La touque pèse 3 livres $^1/_2$.

(3) *Cassa-elley*. — Feuilles du *Memecylon tinctorium* (Mélastomacées), d'après Gonfreville. — Elley veut dire *feuilles*.

(4) *Nona marum*. — (Voir plus haut la note sur les succédanés indiens de la garance.)

nâtre par place ou rougeâtre; mais peu à peu il s'égalise, se fond et se couvre; alors on l'abat, non par tors, mais de même entier et par les cordes, en les tenant pour cette manœuvre, les ouvrant bien, puis les couchant par lits, et à courts bains, très-pressés. On peut considérer cette opération comme un deuxième *dégorgeage*. — On a levé le coton après six heures de pose, on a répété la manœuvre, puis encore de même six heures après, et le lendemain on l'a levé, tordu, secoué légèrement de la poussière qu'il contenait, et on l'a mis sécher. — Lorsqu'on reconnaît qu'après la seconde manœuvre le coton n'a pas déjà la teinte nécessaire, alors on pèse encore quelques kilogrammes de même substance astringente et colorante, et dans les mêmes rapports et sans les faire infuser, on se contente d'en ajouter une poignée fixe pour la passe de chaque tors, ayant soin d'abord de bien l'étendre, la brasser dans tout le bain à chaque fois, et s'il y a un reste après la manœuvre de 10 kilogrammes de coton, on le mêle dans tout le bain et on y rabat le coton; on lui fait faire quelques tours en masse et on le met en soude. »

Nota. — « Le bain de *Cassa* et *Noona*, entre le mordant et la teinture proprement dite, doit être considéré comme ayant un double but : 1° comme le bain de sumac donné dans le même ordre des opérations avant le garançage des indiennes, pour dégorger le mordant mal fixé; et 2° pour ajouter une teinte jaunâtre au rouge même de *chaya-ver*, qui seul vire au pourpre. — Le *Cassa* seul donne une couleur jaune; le *Noona* seul donne une couleur orange qui sympathise des deux autres; ainsi ces trois substances colorantes entrent dans la constitution du véritable *rouge des Indes*. »

Première teinture. — On a employé 75 kilogrammes de *Chaya-ver* en poudre, qu'on a partagé dans les cinq jarres, et 5 kilogrammes de *Cassa-elley*, et on a fait les mêmes manœuvres qu'à l'opération précédente; le bain sert après pour d'autre coton; en sortant de cette teinture on ne le lave pas, on le tord seulement.

Deuxième teinture. — Avec 50 kilogrammes de *Chaya-ver* diverses qualités, même manœuvre, même temps, mêmes soins; on a lavé.

Troisième teinture. — Avec 50 kilogrammes de *Chaya-ver* de première qualité. Cette fois, on opère dans des jarres montées sur des fourneaux. Toutefois la manœuvre est la même, et on a lavé le coton avant de l'abattre dans ce bain; l'opération sur le feu dure de trois à quatre heures, et de même en opérant dans cinq jarres; on chauffe très-lentement et on la finit par une ébullition modérée d'une demi-heure environ. Je trouvai utile d'ajouter un peu de *Karum* à 1 degré, 1 litre par jarre; en général, avec l'eau un peu saumâtre, cette addition est inutile. — Pendant toutes ces teintures, le bain de *Chaya-ver* ne paraît jamais rouge, mais pour savoir s'il se *tire bien*, s'il s'épuise bien en dépôt colorant, sans tourner, le *paniken* (1), de temps en temps, essaye quelques gouttes dans la paume de sa main, du bain avec son *Karum d'épreuve*, qui fait rougir le bain tant qu'il n'est pas tiré, et qui ne rougit plus d'une certaine manière, et d'une nuance fixe, quand l'opération va bien; car il sait que si le bain est tourné, le *Karum* ne le rougit plus, et cependant sa couleur n'est pas épuisée, sa teinture non saturée n'est pas finie, et il y a dès lors perte de substance colorante.

« On laisse tremper jusqu'au lendemain; on laisse même en tas encore vingt-quatre heures, jusqu'à ce que le coton soit bien refroidi, et alors on procède à un lavage. »

5° altérants (ou avivages).

« Le coton doit être bien lavé et battu plusieurs fois, alors on le met sécher en l'étendant très-mince sur des barres ou des cordes de Kaer (2), et de manière que les écheveaux ne se croisent pas; on l'expose plusieurs nuits dehors en le secouant, l'ouvrant et le tournant chaque soir, et, selon le ton qu'on veut obtenir, on le passe dans un bain faible de *Ka-*

(1) *Paniken*. — Contre-maître des teintureries indiennes. — Les ouvriers sont généralement des *coulis* parias, ou des *schettys*.

(2) *Kaer ?* Inconnu dans les *Dictionnaires géographiques*.

rum, et on l'étend sur l'herbe, ou quelquefois même dans des parquets (1) disposés pour les moutchys, et où il y a quelques pouces d'eau; et ainsi légèrement imprégnés de fiente de cabri et de *Karum*, plus ou moins fort, selon ce que l'expérience détermine d'après le ton de la couleur, on les y range, et on les laisse quelques jours subir l'arrivage naturel de l'alcali, de l'eau et du soleil, ayant soin de les tourner souvent pour que cette action assez puissante s'exerce uniformément. — Il y a sous cette influence, dit Gondreville, des transformations de couleurs vraiment remarquables, bien peu sur le rouge qui se vivifie toujours bien sensiblement. — On conçoit facilement qu'après avoir reconnu que l'exposition à l'air, au pré ou au parquet a duré assez longtemps, il suffit d'un dernier rinçage et battage pour que la teinture soit terminée.

La teinture du coton filé en *rouge de Madras*, au *Chaya-ver*, revient à 3 fr. 85 le kilogramme, ainsi qu'il ressort du prix ci-dessous :

Substances employées et prix de revient pour la teinture du rouge de Madras pour 50 kilogrammes de coton.

		Kil.	Fr. c.	Fr. c.
1° APPRÊTS.....	*Cendres de Naïourivi*, 262 mesures, ou.....	85.5	7.90	
	Fiente de cabri, 25 mesures, ou.....	12	0.40	
	Nelley-sickiou, 10 mesures ou.....	5	3. »	
	Huile de Gengely, 150 serres, ou.....	27.5	15.40	26.70
2° DEUXIÈME ÉPREUVE.	*Curcuma*, 1 touque $^1/_2$, ou.....	2.70	0.567	
	Vartanguy, $^1/_2$ touque, ou.....	0.45	0.063	
	Kadoncaïe-poo (feuilles), 5 gallons.....	0.18	0.077	
	Kadoucaïe-pingie, 5 gallons, ou.....	0.10	0.018	0.72
3° ASTRINGENTS.....	Huile de *Palma-christi* pour piler le cassa, 20 serres, ou.....	2.60	1.352	
	Cassa-elley (feuilles de cassa), 5 bottes, ou....	30	3. »	4.35
4° MORDANTS.....	*Alun* (première qualité), 8 touques $^1/_2$, ou....	15	7.35	
	Karum, 10 mesures, ou.....	»	0.30	7.65
5° TEINTURE.....	*Noona-ver* (première qualité), 42 touques, ou..	73.5	16.17	
	Chaya-ver (deuxième qualité), 84 touques, ou	147	51.45	
	— (première qualité), 28 touques, ou..	49	27.44	95.06
	Main-d'œuvre, cent-vingt journées.....		36. »	
	Chauffage, 1 stère de bois.....		10. »	
	Frais généraux et loyer.....		12. »	58. »
	Ce qui établit le prix de revient à 3 fr. 85 le kilogramme de coton =			192.48

§ XII

ROUGE VIF DE MADURÉ (2) pour turbans.

Extrait du journal des opérations du procédé de teinture en rouge de Maduré.

Sur 5 courges, ou 100 pièces, ou 200 turbans (3). — (D. Gonfreville, 1830.)

« ..... Le *rouge de Maduré* est distinct du *rouge de Madras* non-seulement par le ton, mais encore, comme on va le voir, par le système des opérations dernières. On peut même reconnaître, par ce système, qu'il tend à avoir une intensité, un éclat et une solidité supérieurs. »

---

(1) *Parquets.* — (Voir au *Rouge de Maduré*, la vingt-cinquième opération, préparation des parquets.)

(2) *Madura* ou *Maduré*, aussi *Dindigul*. — District et collectorat de l'Indoustan. — Présidence de Madras, province de Carnate, au sud de la presqu'île indoustanique. — 1,135,000 habitants. — Industrie active. — Objets de coton. — Teintureries. — Cédé aux Anglais en 1801, par le nabab d'Arcot. — *Madura*, ville de l'Indoustan, chef-lieu du district de ce nom; sur le Vighey, 20,000 habitants. — Toile de coton. — Madura est probablement l'ancienne *Modura* ou *Molura-Pandionis* de Ptolémée.

(3) Le turban, on le sait, est d'un usage général pour la coiffure des Orientaux. — « Pour la majorité

« On fait à Maduré du rouge de diverses qualités, en rapport le plus ordinairement au plus ou moins de qualité des tissus. Pour les moyennes et belles qualités de turbans de Maduré (1), cette teinture en pièces est aussi plus chère que celle en fils pour les mouchoirs de Madras, en réduisant d'ailleurs le prix par livre de coton. Les apprêts sont plus ou moins forts et le nombre des teintures en augmente le fond, l'éclat, la qualité et le prix.

« Décrivons maintenant le procédé de teinture, qui se compose de vingt-six opérations :

« *Première opération.* — *Décreusage.* — On met tremper dans l'eau fraîche jusqu'à ce que tout soit bien imbibé et pendant vingt-quatre heures ; on pile, tourne, lisse, foule de temps en temps et bien à l'aise d'eau ; ensuite on lave et bat à l'étang sur les granits établis pour cela et afin d'enlever complétement l'apprêt du tisserand ; alors on met sécher. — Pour les manœuvres on faufile alors les turbans deux par deux par les lisières d'un côté ; ainsi disposés ils subissent les opérations suivantes :

« *Deuxième opération.* — *Apprêts.* — *Bain blanc* ou *bain d'huile.* — Pour les manœuvres il est plus commode et d'usage de subdiviser la partie ou la mise en lots de vingt pièces chacun, soit quarante turbans ou deux courges (2). — La partie se manœuvre par cinq coulie (ouvriers). — Les proportions ci-après sont pour chaque lot, il ne s'agira pour la partie que de multiplier par 5.

« On prépare pour chaque saal (3) et pour chaque coulie un premier bain dans des saals de

---

des habitants de l'Orient et surtout de l'Inde, du Pégu, le turban se compose d'une pièce de mousseline plus ou moins fine, quelquefois blanche, rarement bleue, selon les castes, et le plus communément teinte en rouge, en véritable rouge des Indes, en rouge au chaya-ver, plus vif que le rouge de Madras, et non allié de substance colorante jaune du cassa, ou alors en beaucoup moindre proportion. »

On peut se faire une idée très-approximative de l'importance, de la fabrication et du commerce des turbans rouges, par les documents suivants et par les calculs qui s'en déduisent :

« La population de l'Inde, en deçà et au delà du Gange, peut-être estimée à 140 millions d'habitants ; mais en comprenant la Perse, l'Arabie, le Pégu et les diverses populations sous l'*empire du turban*, on croit pouvoir porter ce nombre total de 550 à 600 millions, comprenant généralement en ce nombre la population de la partie de l'Orient qui fait plus ou moins usage du *turban rouge*, etc., comme les Indiens, les Birmans, les Malais, les Péguins, les Persans, les Arabes, les Javanais, les Mogols, les Tibétiens, les Siamois, les Turcs, les Chinois, etc. (*a*) »

La ville de Maduré, dans le Myosre, fournit presque seule, d'après D. Gonfreville, ou principalement, à cette consommation. « Ainsi, ajoute-t-il, on croit pouvoir établir que la consommation en est plus que doublée de celle de l'Inde seule pour le commerce extérieur, ce qui porterait, d'après ces données, pour cinq années (la durée moyenne d'un turban), à 2 millions de turbans pour l'Inde et 2 millions pour les autres contrées ; soit donc en tout 11 millions en cinq ans, ou 800,000 turbans, etc., chaque année, nécessaires à la consommation, déduction faite de la population (femmes et enfants et castes parias) qui ne portent jamais le tuban rouge).

« Sur ces premiers documents il en résulte une consommation de 400,000 turbans, ceinturons, pagnes, moustiquaires, etc., en mousselines rouges pour l'Inde, et de 400,000 pour les autres contrées d'Orient limitrophes, quantité qu'il faut fabriquer et teindre moyennement chaque année pour l'entretien de la coiffure, etc., de cette partie essentielle et souvent unique de la toilette des Indiens et des autres peuples orientaux. »

(1) Chaque turban pèse 170 à 180 grammes, mais emploie en moyenne 180 grammes de coton, ce qui fait annuellement pour cela (en prenant les chiffres de la précédente note), 144,000 kilogrammes de coton à teindre en rouge (correspondant à environ 377,000 pièces) et de là, environ 432,000 kilogrammes de *Chaya-ver* de diverses qualités.

Un turban mesure en longueur 21 à 22 mètres, et jusqu'à 25 ; en largeur, 23 à 25 centimètres.

100 turbans pèsent, en huit qualités diverses, ensemble $20^{k}.8$ et fraction ; donc 100 pièces pèsent $41^{k}.6$.

(2) *Courges.* — Nom de nombre correspondant à 20 turbans.

(3) *Saals.* — Jarres.

(*a*) Rappelons que D. Gonfreville écrivait cela en 1830. — Mais déjà à cette époque, et après, les fabriques grecques, turques et russes devaient déjà fournir à cette énorme consommation. — Qu'on n'oublie pas que les fils et étoffes teints en *rouge turc*, ou d'Andrinople, dans le Levant et dans les importantes teintureries russes de Moscou, principalement, sont consommés sur place d'une part, et s'exportent en quantité considérable sur tous les points de l'Asie.

grès avec 70 serres (35 litres) d'huile de Gengely, et la lessive de 220 paloms (7ᵏ.8) de cendres d'*Oumeripoundou* (1) (à froid dans quarante litres d'eau pure).

« On fait la manœuvre dans une tiselle ou sorte de plat à ce destiné spécialement, et on ne passe ou manœuvre à chaque fois qu'une seule pièce, c'est-à-dire deux turbans faufilés ensemble par une lisière.

« La manière de manœuvrer, de fouler, tordre, éventer et crêper les turbans dans ce bain se rapporte à celle usitée pour manœuvrer le coton en écheveaux dans les bains d'huile, seulement on n'emploie que très-peu d'*avances*, ou plutôt on ne met chaque fois que la quantité de bain que la pièce peut absorber après une torsion modérée. Mais une singularité dans la pratique de cette manœuvre et à laquelle le schetty attache une rigueur inflexible, c'est de compter chaque fois combien il foule, et de fouler d'abord trois cents fois chaque poignée vivement et tour à tour alors dans ce premier bain, ce qui demande deux minutes et demie pour chaque pièce; puis d'augmenter de cinquante fois chaque nouveau bain suivant, de sorte qu'au quatorzième et dernier bain il foule mille fois, et est par conséquent de cinq cents secondes, c'est-à-dire entre huit et neuf minutes à la manœuvre de chaque pièce.

« On manœuvre dans tous les bains à froid (température du pays en cette saison, 32° Réaumur; 40° centigrades; 104° Fahrenheit); la manœuvre se règle habituellement ainsi : après que les turbans ont été bien séchés, ce qui se fait dans la journée, on les retire du soleil et on les laisse quelque temps à l'ombre pour les rafraîchir; le soir on les passe de nouveau dans le bain, en les foulant le nombre de fois prescrit, on les tord légèrement à la main et on les met dans une grande panelle ou jarre, et on les empile tous en y versant par-dessus le peu de bain restant après chaque passe d'une pièce. On en met ainsi dans chaque panelle une courge ou vingt pièces, on les y laisse tremper une nuit en recouvrant la panelle. — Le lendemain matin on les retire une à une et on les foule encore le même nombre de fois que la veille, en se servant de la même tiselle et du même bain qui devient suffisant par la pression proportionnée convenablement. — Après la manœuvre terminée, pareille sur toute la partie de turbans, on les étend alors sur des perches de bambou pour les faire sécher au soleil; pendant la dessiccation on a bien soin d'ouvrir les lisières et de changer de côté, afin que le bain ne puisse pas couler et occasionner alors des taches d'huile dans le bas, dans les plis. — Cette manœuvre se fait généralement pour toutes les opérations d'apprêts qui vont suivre.

« En tendant les pièces convenablement sur toute leur longueur et horizontalement on évite cet inconvénient; mais il faut alors poser sur l'herbe ou sur le sable, et l'un et l'autre ont d'autres inconvénients; pour le mieux, on a dans quelques ateliers des plates-formes stucées, dites *Argamasses*, de dimensions convenables et qui ne servent qu'à cela. — On emploie vingt litres pour le premier bain et vingt pour le second.

« *Troisième opération. — Sels.* — Le troisième jour après que les turbans ont séché bien également et complétement, on les pétrit trois cent cinquante fois ou cent soixante-quinze secondes, dans un bain de lessive de cendres d'Oumeripoundou marquant 2 degrés Baumé, et avec les mêmes manutentions et précautions recommandées ci-dessus. On emploie ainsi pour la courge de vingt pièces, vingt litres de lessive, on trempe à la panelle une nuit, on foule de même le lendemain, on étend, tourne, secoue et sèche; le sable se collerait dans l'huile des apprêts, et l'herbe tacherait au moindre contact avec l'apprêt.

« *Quatrième opération.* — Le quatrième jour, même bain, mêmes proportions, mêmes manœuvres, mais de plus on pétrit cinquante fois; même pose à la grande jarre, même séchage, le

---

(1) *Oumeripoundou.* — Espèce d'arroche marine (*Salsola nudiflora*, 6ᵉ classe de Jussieu. — Vulg. *soude*). Famille des Salsolées, d'après Hœfer.

Les *soudes* (*Salsola*) croissent généralement dans le voisinage des eaux de la mer. Quelquefois elles habitent dans l'intérieur des terres, près des salines ou des lacs salés (en Barbarie, par exemple). — Ce sont ces plantes qui, brûlées, donnent les cendres desquelles on retire la soude, dont les types sont celles dite *barille* ou d'*Alicante*, de *Carthagène*, de *Malaga*, de *Narbonne*, d'*Aigues-Mortes*, etc.

Il ne faut pas confondre les *Salsola* avec les varechs, *Fucus* ou goemons, qui fournissent aussi de la soude.

tout régularisé aux mêmes heures chaque jour et constamment par les mêmes coulies.— On préfère entreprendre de fortes parties pour des opérations dans les trois mois de juin, juillet et août. — Les contrariétés et les variations de temps et de température dans les neuf autres mois, s'opposent à une aussi parfaite garantie pour la réussite des teintures, et puis elles coïncident ainsi à l'époque de la meilleure récolte du Chaya-ver.

« *Cinquième opération.* — Il est bien entendu que chaque opération demande au moins un jour et le plus ordinairement deux : même bain, mêmes proportions, même opération et mêmes manœuvres.

« *Sixième opération.* — Ayant alors observé que l'apprêt n'était pas convenablement donné pour plusieurs pièces, on a composé un bain de 10 serres d'huile de Gengely, environ (5 litres), et de lessive de cendre d'Oumeripoundou bien claire, bien homogène, bien filtrée, et marquant 1°. $^{5}/_{10}$ à l'aéromètre Baumé. Cette correction, ce supplément à la deuxième opération, se fait aussi habituellement à Maduré.

« *Septième opération.* — On a donné des bains de lessive pure avec les mêmes manipulations, le soir et le lendemain matin avant d'étendre, et cela comme pour tous les précédents, mais en augmentant progressivement le nombre des foulages et ne faisant qu'une opération au plus chaque jour.

Huitième, neuvième, dixième, onzième, douzième opération. — Mêmes opérations. — La onzième, le dix-huitième jour.

« M. Gonfreville fait observer ici comme très-important pour la pratique que, lors des premières passes, le peu de bain qu'on en exprime par la torsion ne sert pas et que les gouttes qu'on en tire ainsi doivent être claires comme de l'eau, quoique les turbans soient huileux et extrêmement gras ; mais après un certain nombre de sels et seulement vers la treizième opération, ces gouttes de la torse deviennent comme de l'eau de savon, et en pressant ou tordant les turbans, ils se couvrent de mousse savonneuse, ce qui n'avait pas lieu avant ; ceci est l'indice que les apprêts commencent à être faits et sont bientôt suffisants; on pétrit dans tous les cas à sec, puis à court bain comme il a été dit.

« On ne fait pas alors l'épreuve au curcuma comme dans les apprêts du rouge de Madras ; on remarque aussi des différences notables entre ces deux procédés ; on n'emploie point le même alcali, on ne mêle pas de fiente de cabri au bain d'huile, on n'ajoute pas de Noona dans la teinture, etc., et les proportions offrent aussi des dissemblances.

« *Treizième opération.* — *Idem.* — *Fouler,* mille fois.

« *Quatorzième operation.* — Les pièces alors étaient roides comme de forts tissus, et pesaient 38 kilogrammes ; on les a gardées vingt jours en panelle, cinq sèches, et quinze jours après le dégraissage.

M. D. Gonfreville fait suivre la description de ces quatorze opérations, des observations suivantes que nous ne pouvons laisser passer sous silence.

« On voit par le système d'opérations que nous venons de décrire qu'on applique d'abord toute l'huile nécessaire à l'apprêt en un ou deux bains, puis qu'on donne une série de dix à douze bains de simple lessive de cendres d'Oumeripoundou. Il y a une différence notable alors dans notre système (le système français), qui consiste à donner au contraire huit, dix et même douze bains d'huile, très-faibles à la vérité, et seulement un ou deux sels, ou quelquefois même aucun ; cela est une différence essentielle ; mais notre sel de soude pour faire le bain blanc est pur ; l'alcali indien ne l'est pas, et par cela même devient plus favorable à leur système d'opération, et voici comment : dans ce procédé de Maduré, on ne donne pas d'aluminage, et cependant la couleur obtenue est fixe au plus haut degré, et cette anomalie ne peut s'expliquer, d'après Gonfreville, qu'en reconnaissant que le sel de l'eau d'Ouméripoundou contient de l'alumine (à l'état d'aluminate alcalin) qui « fait un savon métallique, « lequel fixe peu à peu l'huile et fait mordant.» — En donnant un nombre suffisant de bains sur l'apprêt primitif d'huile, nul doute, ajoute Gonfreville, « qu'il ne se fixe ainsi sur le tissu « quelque chose de semblable à un oléate d'alumine parfaitement insoluble, intimement com-

« biné, et que l'action de l'air et de la lumière pendant plus d'un mois ne modifie encore « avantageusement pour le but proposé. »

« *Quinzième opération. — Quarante sixième jour. — Dégraissage.* — Dans des saals on met de l'eau fraîche, soit 2 litres au plus par turban, on dispose les pièces d'une certaine manière pour qu'elles ne se nouent pas, ne se mêlent pas et ne se déchirent pas pendant les manœuvres; on les croise et chaîne avec soin pour cela et par lits, et on les laisse ainsi tremper cinq à six heures dans cette eau; on les tourne une fois seulement pendant ce temps, et deux heures après on les lève une par une, les tord fortement à la main pour en conserver le bain; chaque saal ne contient que 2 courges ou 40 turbans pour rendre cette manœuvre plus commode; alors on les porte près de la rivière d'une eau pure et éprouvée, on les *tire* par plusieurs fois et en divers sens; on les tord, on les pose, puis on les bat sur les pierres, on les remet à l'eau courante, on les rince de nouveau, et cela deux ou trois fois, de sorte que, pour les poses intermédiaires, ce lavage se prolonge toute la journée. — Lorsque enfin les pièces ne salissent plus l'eau, après un dernier rinçage on les tord, on les étend avec soin sur des cordes tendues à ce destinées, et lorsqu'elles sont bien séchées, on les plie, et garde à sec pendant quinze à vingt jours.

« Les bains restants de ce dégraissage servent ensuite, sous le nom de *sickiou*, pour d'autres apprêts.

« Pendant les trois derniers jours on a noué les turbans pour moucheter et on a trié les racines de Chaya-ver, bien choisi de qualité, qu'on a coupé, pilé, pulvérisé, tamisé et vanné, et dont on a fait plusieurs lots selon les qualités. On a séché en même temps la petite quantité de feuilles de Cassa qu'on y adjoint quelquefois, et on les pile séparément.

« *Seizième opération. — Soixante-deuxième jour. — Teinture.* — On emploie, pour la première teinture de quarante turbans, 9 kilogrames de Chaya-ver et 3ᵏ.75 de Cassa elley (ou feuilles de Cassa) sèches que l'on fait infuser dans une quantité d'eau suffisante, le tout divisé alors également dans cinq panelles convenables pour contenir chacune huit turbans ou quatre pièces, et qu'on a préalablement placées dans le sable et exposées au soleil depuis huit heures jusqu'à midi; on y met ensuite les turbans jusqu'à quatre heures et toujours exposées au soleil. On relève, tourne et laisse tremper jusqu'au lendemain.

« Le bain de Chaya-ver doit être alors très-clair et non rouge; on en retire les turbans, on les lave à l'étang, on les bat légèrement sur la pierre et puis on sèche au soleil.

« Ces diverses manutentions se répètent pour toutes les autres opérations qui suivent. — A la troisième et quatrième teinture, on fait bouillir seulement une demi-heure, puis à la quatrième, cinquième, etc., un peu plus et progressivement, et à la dernière teinture une heure et demie et même deux heures, selon la nécessité. — A chaque teinture on fait toujours tremper un bout privilégié du turban quelque temps seul. (Par la manière de coiffer le turban, cette extrémité, avec sa frange d'or, se trouve plus en évidence et forme gland ou panache et nœud.)

« *Dix-septième opération. — Soixante-troisième jour. — Deuxième teinture.* — Mêmes manœuvres, même temps, mêmes soins, en lavant et séchant après chaque teinture. — On emploie le Chaya-ver de première qualité, dite *Calpoully*.

« *Dix-huitième opération. — Soixante-troisième jour. — Troisième teinture.* — Le même jour, on répète la même opération (après avoir bien lavé les turbans à la rivière et les avoir séchés.)

« *Dix-neuvième opération. — Soixante-cinquième jour. — Quatrième et dernière teinture sur cinquante pièces,* même opération. — A quatre heures on tord les pièces et on les arrange dans cinq autres panelles; on fait le feu en manœuvrant pendant une heure à cinq quarts d'heure en chauffant progressivement, on fait bouillir doucement un quart d'heure à demi-heure, et on laisse le tout sur le feu éteint jusqu'au lendemain matin.

Vingtième opération. — Soixante-sixième jour. — Cinquième teinture et dernière à quinze pièces.

Vingt et unième opération. — Soixante-septième jour. — Sixième teinture et dernière à dix pièces.

Observations. — Quelques qualités de couleurs, selon aussi les qualités plus communes du tissu, se terminent après la quatrième teinture. En général, plus un tissu est fin, à égalité de poids, plus il faut de substance colorante pour l'amener à un même ton, à une même nuance ; d'autres se terminent à la cinquième et d'autres après la sixième. — Moitié de la partie (de deux cents turbans) a subi quatre teintures, un quart cinq ou six teintures et l'autre quart, composé de tout ce qu'il y a de plus beau, de plus fin en mousseline, est encore continué comme suit : A mesure que les teintures se terminent et arrivent aux nuances voulues, on retire les turbans, on les secoue pour en enlever le plus possible la poudre de chaya-ver; on les trempe, rince, bat, lave, tord et on les fait sécher, ou quelquefois on les laisse mouillées pour l'avivage. — En tout deux jours.

Vingt-deuxième opération. — Soixante-dixième jour. — Septième teinture à huit pièces. — On donne une septième teinture à vingt-cinq pièces restant, dont huit pièces pour rester finies après et huit autres pour en subir une huitième, et neuf enfin restant ont subi neuf et dix teintures, et deux seules à douze teintures.

Vingt-troisième opération. — Huitième teinture et dernière à dix-sept pièces et dernière à huit.

Vingt-quatrième opération. — Neuvième teinture à neuf pièces et dernière à deux. — Dixième teinture à sept et dernière à trois. — Onzième teinture à quatre pièces et dernière à deux. — Douzième et dernière teinture à deux pièces.

Le soixante-douzième jour on a donné une septième teinture, et pour chaque lot de huit turbans on emploie 1^{k}.75 de Chaya-ver en poudre, et 0^{k}375 de Cassa-elley en les manœuvrant avec les mêmes dispositions et soins recommandés ci-dessus.

Le soixante-quatorzième jour, huitième teinture à un lot de huit turbans avec 2 kilogrammes de Chaya-ver et 1 hectogramme de Cassa-elley. — Ces bains resservent pour recommencer ou nourrir d'autres bains.

Le soixante-quinzième jour, neuvième teinture à un lot; — le soixante-seizième jour, dixième teinture au lot restant de sept pièces; — le soixante-dix-huitième jour, onzième teinture à un lot de quatre pièces; — le quatre-vingtième jour, douzième teinture au dernier lot de deux pièces. — On laisse les pièces sécher successivement, et les derniers douze jours on les laisse encore tassées et enveloppées avant de leur faire subir les dernières opérations, dites *altérants* (ou avivages).

Altérants. — *Vingt-cinquième operation. — Avivage. — Quatre-vingt-douzième jour.* — Dans des trous faits exprès dans le sable, près de la rivière, et assez grands pour contenir 5 gallons d'eau (8 pintes chacun), lorsque le trou est fourni de lui-même, à travers le sable, de cette quantité d'eau filtrée, on y délaie un palom de terre à soude, *Ollâ munnoo*, on y met tremper deux pièces pendant vingt minutes, et on continue à nourrir de soude et de pièces à mesure que les autres manœuvres se font, et on pratique ainsi quelques douzaines de trous dans le sable pour la manœuvre de grandes mises à la fois; cette disposition ressemble assez à celle des lavoirs publics d'Italie.

Quatre-vingt-treizième et quatre-vingt-quatorzième jours. — Préparation des parquets. — Exposition des tissus garancés. — Pour disposer commodément et économiquement ces parquets, on choisit des endroits ou des rivières d'eau pure, présentant de vastes bords et des plaines de sable. On subdivise le terrain sablé en cinq ou six parallélogrammes et on nivelle parfaitement le tout en fond de sable pur et sans aucune terre, ni vase, ni limon de rivière, sans aucune végétation; on entoure de petits rebords, en relevant du sable, de manière à pouvoir placer dans chaque parallélogramme dix à vingt turbans bien développés et tendus sur toute leur longueur, absolument comme on le fait dans les fabriques d'indiennes dans l'exposition sur le pré. Les rebords de sable, qui ont au plus 15 centimètres de hauteur, servent à maintenir l'eau, et de petites rigoles semblables munies de vannes servent à diriger et à régler les courants d'eau à l'entrée et à la sortie des parquets, et à dégager l'eau sale après le service de chaque parallélogramme. On bat ensuite fortement le sable un peu humide pour le raffermir et le dresser parfaitement.

Lorsque les parquets sont terminés, on y tend et attache d'abord les turbans, on les nivelle bien, et on fait ensuite arriver l'eau sur une épaisseur de 10 à 12 centimètres. Les turbans sont disposés de manière à pouvoir changer les pièces de côté afin de permettre à l'avivage de se produire de un à six jours sur les deux faces.

L'exposition est répétée plusieurs jours (de un à six jours, selon le fond), jusqu'à ce que les couleurs soient nettoyées d'une partie fauve qui les ternit et qu'elles soient devenues aussi nettes, propres et vives que possible; le rouge s'éclaircit, se vivifie, s'avive et se rose par l'action simultanée : 1° de l'alcali faible dont les pièces ont été préalablement imprégnées avant d'être mises dans le parquet; 2° par l'action du soleil, et 3° par celle de l'eau; la surface de l'eau se couvre peu à peu, en effet, d'une petite pellicule ou écume, de place en place, d'une couleur fauve, que le courant enlève vers les rigoles.

Après l'exposition au parquet le temps reconnu suffisant, on lave encore les pièces à la rivière, on les bat, on les rince avec beaucoup de soin, et on les fait sécher.

Vingt-sixième et dernière opération. — APPRÊT OU CANGEAGE. — *Quatre-vingt-quinzième jour.* — Pour le cangeage de chaque pièce de deux turbans, on prend une mesure de *Natcheni* (1), on le nettoie des poussières qu'il contient, et on en fait un cange (eau aigrie) comme avec le riz; on y passe quatre fois les pièces, on les trempe, tord et fait sécher.

On défaufile alors les pièces, on sépare les turbans un par un.

On fait ensuite bouillir, pour chaque partie de quarante turbans, dix mesures de *Keverou* (2), soit environ 5 kilogrammes dans eau suffisante pour faire 15 litres de bain tout prêt; on en extrait le cange en le passant à clair à travers une toile serrée. On trempe les turbans dans ce cange tiède, deux par deux, en les pétrissant, puis les tordant fort et également. Alors, deux ouvriers tenant chacun un bout, le développent avec soin au soleil sur toute la longueur sans faire toucher à terre, et un troisième a soin de bien ouvrir les lisières pendant toute la dessiccation. Chaque turban est ainsi traité l'un après l'autre et ne sort pas de leurs mains qu'il ne soit entièrement sec, ce qui, au surplus, n'exige pas plus de cinq à six minutes, vu l'ardeur du soleil, la finesse du tissu, la manœuvre exécutée et la propriété du cange. On les plie à mesure et on les finit d'une certaine manière en leur donnant un petit battage à la main en les pressant.

Comme pour le rouge de Madras, je donnerai, d'après M. D. Gonfreville, le prix de revient de la teinture selon le procédé de Maduré :

Pour une courge ou 20 turbans.

	Roupies.	Fanons.	Caches.		Fr. c.
45 serres, huile de Gengely, à 1/2 fanon de Madras, 10 à 11 caches de Pondichéry	4	1	4	soit	9.94
15 livres, soude d'Oumeripoundou	3	»	»	—	7.20
1/4 barr, Chaya-ver non coupé, 60 livres environ coupé, à 22 pagodes le barr	19	2	»	—	46.20
Cassa	»	2	»	—	0.60
Main-d'œuvre, 2 coulies, 15 jours pleins, à 30 fanons	3	6	»	—	9. »
Bois pour le chauffage	»	4	»	—	4.20
Natchenny pour le cangeage	»	2	»	—	0.60
Loyer et deux jours, *id.* pour la manœuvre du lavage au parquet	»	4	»	—	1.20
Total	31	5	4	soit	75.94
Ce qui fait par turban :					
Prix coûtant de teinture	1	4	11	soit	3.80
Plus le tissu					7. »
					10.80
Bénéfice par turban					1 20
Prix de vente du turban en belle qualité					12. »

(*La suite à la prochaine livraison.*)

(1) *Natcheni* ou *Natchenny*, espèce de Millet, *milium* (genre de Graminées très-voisin des *Agroblis*).

(2) *Keverou*, graines du *Cynosurus coracanus*, de Linné (genre de Graminées).

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 20 décembre 1875. — Théorèmes dans lesquels se trouvent des couples de segments ayant un rapport constant; par M. Chasles. Six pages d'X entremêlés de beaucoup de θ et θ′.

La mère en permettra la lecture à sa fille.

— Formule de la quantité de magnétisme enlevée à un aimant par un contact de fer, et de la force portative; par M. Jamin.

— Remarques critiques sur les théories de la formation des matières saccharoïdes dans les végétaux, et en particulier dans la betterave; par M. C. Bernard. — Nouvelle réfutation très-polie des hypothèses de M. Duchartre, laquelle est suivie un peu plus loin d'une autre réfutation, non moins polie, de M. Duchartre, des opinions physiologiques de son *illustre* et *éminent* confrère, réfutation s'appuyant sur « *le maître à tous en physiologie chimique*, M. Boussingault, pour lequel tout le monde professe un égal *respect*. »

Mais si les moines ne sont pas des raisons, *le respect* dont on entoure M. Boussingault ne suffit pas pour remplacer des *expériences* qui manquent, pour décider la question, ainsi que le reconnaissent eux-mêmes les deux membres de l'Académie.

A propos de moines et de chanoines, apprenons à nos lecteurs, qui doivent le savoir, que les *élucubrations cléricales* de l'abbé Moigno ont été mises à *l'index* par la Cour de Rome.

Gare aux *Splendeurs de la foi* quand elles paraîtront!

L'Osservatore romano reproche à notre abbé d'avoir été *insuffisant* et *maladroit* dans son *zèle* à réfuter les opinions philosophiques de quelques savants hérétiques, auxquels on ne doit jamais répondre et encore moins faire la lumière (toujours l'éteignoir) en publiant leurs écrits. — Ce cher abbé se console en disant qu'il se doute qui lui a joué ce mauvais tour auprès du Pape et qu'il sera vengé. Parbleu! ce doit être l'ancien chimiste et verrier de Sussex, autrefois directeur de l'usine de Javel et de la verrerie de Sèvres, et aujourd'hui ayant rang d'Evêque et tout puissant à la Cour pontificale parmi la *camarilla*. Cet ancien industriel, n'ayant plus besoin des réclames des chers *Mondes*, paye aujourd'hui sa facture en dénonçant le pauvre abbé, toujours victime de ses étourderies.

— Note au sujet du décret du 14 août 1875 qui prohibe l'importation, en Algérie, des *plants d'arbres fruitiers et autres* de toute provenance; par M. Emile Blanchard. — L'auteur, qui s'était montré très-opposé au dernier rapport lu à l'Académie, au nom d'une Commission, par M. Bouley, revient à la charge. M. Dumas lui répond que la Commission devant laquelle il a développé ses raisons a passé outre et que l'Académie, qui a voté le rapport, n'a pas à rentrer dans la discussion. M. Blanchard, de nouveau *aplati* avec ses insectes, en est donc pour ses frais d'éloquence.

— Mission de l'île Campbell : Mémoire sur la chloruration de l'eau de la mer; par M. Bouquet de la Grye. — Pendant le cours du voyage fait à l'île Campbell, l'auteur s'est occupé de rechercher chaque jour le poids du chlore contenu dans l'eau de mer. Les cent cinquante-sept résultats obtenus et la carte qu'ils ont servi à dresser montrent d'abord que la loi énoncée par Gay-Lussac et Humboldt sur la salure de l'océan Atlantique est également vraie pour l'océan Pacifique. On doit seulement y ajouter que l'excès de salure des eaux des tropiques sur celles de l'équateur varie avec les saisons.

Dans l'archipel Malais, pendant l'hivernage, les eaux ont été trouvées très-peu chlorurées, tandis que sur la côte est d'Australie elles l'étaient beaucoup.

Aux approches de l'île Campbell, l'eau de mer est, au printemps, plus chlorurée que lorsque la banquise a commencé à fondre sous l'influence des chaleurs de l'été.

Sur la côte de Californie, le courant qui vient du nord est caractérisé aussi bien par un abaissement du titrage en chlore que par la moindre température de l'eau de mer; enfin, dans l'océan Atlantique, l'approche des glaces de la banquise nord coïncide encore avec une moindre salure des eaux de la surface.

Vingt-quatre essais de titrage, faits pendant la traversée du canal de Suez, ont permis de tracer la courbe de la chloruration des eaux, courbe qui, *a priori*, modifie les idées que l'on pouvait avoir sur l'influence exercée par la surélévation du niveau de la mer Rouge sur celui de la Méditerranée. L'auteur fait suivre ces premiers renseignements de considérations très-élevées intéressant surtout la physique du globe.

— Exposé d'une nouvelle méthode pour la résolution des équations numériques de tous les degrés (deuxième partie); par M. Lalanne.

— Nouvelles recherches sur le magnétisme intérieur des aimants; par MM. Trève et Durassier. — Un travail de classification d'aciers des plus purs a été ordonné, au Creusot, par M. H. Schneider; ce travail considérable, qui a été poursuivi pendant six mois par M. Durassier, et qui n'avait pas encore été entrepris dans le but de recherches magnétiques, montre suffisamment le prix que nous attachons à la connaissance préalable de la constitution chimique des aciers à expérimenter.

Cela étant posé, nous avons, en effet, étudié toute une série d'aciers, dosés depuis 0.25 jusqu'à 1 pour 100 de carbone et trempés tant à l'eau froide qu'à l'eau bouillante : nous avons constaté constamment que le magnétisme, loin de s'y cantonner à la surface, pénétrait jusqu'au cœur même de l'acier.

Nous ajouterons que nous avons adopté dans nos expériences le procédé de dissolution par l'acide, déjà employé par M. Jamin, afin de pouvoir plus sûrement comparer nos résultats aux siens.

Nous nous croyons donc autorisés à conclure que le fait de la pénétration du magnétisme dans toute la masse d'un acier *homogène*, aimanté à saturation, est un fait général, ou bien que le magnétisme, d'abord superficiel, pénètre successivement dans la masse au fur et à mesure que l'acide le dissout : c'est là une dernière hypothèse, sur laquelle nous reviendrons; nous possédons, au reste, déjà un grand nombre de faits de nature à permettre de la discuter. Toutefois, sachant que l'industrie réalise chaque jour des pièces dont la surface est plus aciérée que le cœur, nous comprenons que l'on puisse rencontrer des aimants à magnétisme superficiel.

Dans un prochain travail, nous comptons reprendre la question si intéressante des relations entre le magnétisme et la trempe, et la méthode analytique que nous croyons pouvoir en déduire pour déterminer la constitution physique des aciers.

— Recherches sur l'*Eucalyptus globulus*; par M. F. A. de Hartzen. — L'essence de l'*Eucalyptus* a été examinée par M. Cloez. Deux années de recherches suivies nous ont appris que, outre l'essence, cet arbre contient bon nombre de substances remarquables.

On a appelé *résine d'Eucalyptus* le résidu brun que l'on obtient en distillant la teinture alcoolique des feuilles. Or, d'après nos recherches, ce résidu contient du *tannin* et beaucoup de *matières grasses*.

Nous nous proposons d'étudier ces substances diverses d'une manière plus complète.

— Action des sels minéraux sur la cristallisation du sucre et détermination de leur coefficient, par M. P. Lagrange. — L'achat des sucres bruts est basé, comme on le sait, sur l'évaluation du sucre cristallisable et des sels auxquels on a donné indistinctement le coefficient 5. Théoriquement, ce coefficient ne serait exact que si les différents sels étaient également mélassigènes; il s'agit de savoir si, au point de vue pratique, on a eu raison de considérer ce chiffre comme fort.

Après des expériences faites sur 100 kilogrammes de masse cuite et sur dix espèces de sels, l'auteur a obtenu des résultats qui permettent de conclure, contrairement à l'opinion admise jusqu'ici, que, parmi les divers sels contenus dans les sucres, les chlorures sont les moins mélassigènes; le chlorure de sodium en particulier ne l'est nullement. Après les chlorures, les sels qui ont le coefficient le moins élevé sont les sulfates et les carbonates. Enfin les azotates de potasse et de soude sont ceux qui exercent l'action la plus nuisible sur la cristallisation du sucre.

S'il n'existait dans les sucres bruts que des chlorures et des sulfates, le coefficient 5 serait trop fort; mais ces sels n'y entrent que pour les $\frac{3}{10}$ les $\frac{7}{10}$ sont presque uniquement formés de salpêtre et de nitrate de soude dont les coefficients sont 3,50 et 6,50.

Il s'établit entre ces différents sels une compensation, en sorte que le coefficient 5, qui sert actuellement pour l'achat des sucres, ne paraît pas trop élevé. Il semble donc devoir être maintenu.

— Action de l'acide nitrique sur les phosphates et les arséniates de baryte et de plomb, par M. E. Duvillier.

— Sur les échanges d'ammoniaque entre les eaux naturelles et l'atmosphère; par M. Th. Schloesing. — L'auteur revient sur ses premiers chiffres et répond à M. Deherain, qui avait contesté que l'ammoniaque contenue dans l'eau de mer pût être douée de volatilité et se répandre dans l'atmosphère.

— Sur la propagation de la chaleur dans les rochers de textures schisteuse; par M. Ed. Jannetaz.

— Sur le noir d'aniline; observations à propos d'une communication de M. Coquillion; par M. Rosenstiel. — Dans l'état actuel de la science, toutes les fois que l'on veut obtenir industriellement, c'est-à-dire économiquement et régulièrement, du noir d'aniline sur tissu, le concours simultané d'un chlorate et d'une substance métallique est indispensable; la pratique a adopté le cuivre, pour les noirs développés vers 350 degrés environ, et le fer pour ceux qui doivent supporter un vaporisage (c'est-à-dire la température de 100 degrés); mais, si les conditions du travail industriel ne sont pas imposées, on peut obtenir sur tissu du noir d'aniline, sans le concours de chlorates ni d'une substance métallique, par l'action seule de l'oxygène actif.

De même, on peut obtenir des noirs en dehors du tissu, sans l'intervention d'un métal, avec le concours des chlorates; ce fait est connu depuis fort longtemps.

Le travail de M. Coquillion vient de faire voir que, dans ce cas aussi, on peut arriver au même résultat sans chlorates. Le fait observé par lui est une élégante démonstration de l'action de l'oxygène actif sur les sels d'aniline; il permettra peut-être d'obtenir, dans un état de pureté plus grand, les substances noires dérivées de l'aniline et de hâter le moment où nous connaîtrons leur composition élémentaire, question qui, vu son grand intérêt, a été mise à prix par la Société industrielle de Mulhouse.

— Note concernant l'action de l'ozone sur les substances animales; par M. A. Boillot.

— Sur la myologie des carnivores; par M. Edm. Alix.

— Sur la pathogénie de la surdi-mutité, improprement dite de naissance; par M. A. Trippier.

— M. A. Commaille adresse des considérations physiologiques et pathologiques sur la fonction du foie, à propos d'analyses effectuées à l'hopital militaire de Marseille.

— Sur un borure de manganèse cristallisé, et sur le rôle du manganèse dans la métallurgie du fer; par MM. Troost et P. Hautefeuille. — Le manganèse se combine plus aisément que le fer avec le bore; aussi, tandis qu'il faut recourir à l'emploi du bore cristallisé pour préparer un borure de fer pur, l'acide borique chauffé dans un creuset de charbon avec le carbure de manganèse, Mn^3C, fournit immédiatement un borure de manganèse en petits cristaux d'un gris violet. L'analyse a montré que c'est une combinaison définie, renfermant exactement 1 équivalent de bore pour 1 équivalent de manganèse. Sa formule est donc Mn.Bo.

Le borure de manganèse cristallisé et bien exempt de manganèse en excès se dissout dans les acides, en dégageant de l'hydrogène. Le bichlorure de mercure humide le transforme en quelques minutes en chlorure de manganèse, acide borique et acide chlorhydrique.

Rôle du manganèse en métallurgie. — Les résultats des nombreuses expériences calorimétriques que nous avons consignées dans ce Mémoire et les précédents pourraient faire penser que le manganèse employé dans le traitement des fers impurs se combine aux matières étrangères, et que ce sont ces combinaisons dissoutes ou disséminées dans la masse métallique qui rendent plus facile sa purification, en communiquant aux éléments à éliminer l'oxydabilité propre aux composés correspondants du manganèse. Il en est souvent ainsi; mais le manganèse joue aussi un rôle plus simple et plus facile à assigner, celui de réducteur de l'oxyde de fer. En effet, dans plusieurs opérations métallurgiques, l'élimination du soufre ou du phosphore exige, pour être poussée assez loin, une oxydation prolongée qui fournit un

métal intimement mélangé d'oxyde de fer. L'addition d'un ferromanganèse, composé toujours très-riche en carbone, ainsi que nous l'avons établi, restitue au métal le carbone qu'il doit contenir et réduit avec dégagement de chaleur l'oxyde de fer à la fois par son carbone et son manganèse. L'oxyde de manganèse formé et disséminé dans le métal ne présente pas le même inconvénient que l'oxyde de fer, car il passe presque immédiatement dans la scorie en entraînant encore des impuretés. Ainsi, soit que le manganèse existe dans le métal avant sa purification, soit qu'on l'ait ajouté après un affinage prolongé, le rôle important qu'il joue dans la métallurgie du fer est dû : 1° à la formation de composés qui se produisent avec un dégagement de chaleur plus grand que celui qui répond aux composés correspondants du fer; 2° à la scorification facile de ces composés, car ils jouissent de la propriété de s'oxyder en dégageant plus de chaleur que ceux qui contiennent la même proportion de fer, surtout lorsque ces composés se trouvent, comme c'est le cas en métallurgie, en présence d'un très-grand excès de métal.

— Sur les oxyfluorures de niobium et de tantale. Note de M. A. Joly, présentée par M. Henry Deville.

— Dosage des métaux alcalins dans les silicates et dans les matières inattaquables par les acides, au moyen de l'hydrate de baryte; par M. A. Terreil. — Nous publierons cette Note *in extenso*.

— Sur un nouveau mode de production de l'acide trichloracétique; par M. A. Clermont. Dans une note précédente, j'ai fait voir que, lorsqu'on mélange deux solutions concentrées de permanganate de potasse et d'hydrate de chloral, à équivalents égaux, on reproduit le trichloracétate neutre de potasse, décrit par M. Dumas; en doublant, dans cette expérience, la quantité d'hydrate de chloral, on obtient le trichloracétate acide de potasse que j'ai déjà fait connaître. Ce fait peut servir de point de départ pour obtenir facilement l'acide trichloracétique; il suffit, en effet, lorsque la réaction du permanganate de potasse sur l'hydrate de chloral est terminé, de séparer l'oxyde brun de manganèse par une filtration sur l'amiante, d'y ajouter un excès d'une solution concentrée d'acide phosphorique, et de distiller; lorsque le thermomètre arrive à 195 degrés, tout ce qui passe à cette température est formé d'acide trichloracétique pur, cristallisant à 44°.8 par refroidissement lent.

— Sur la classification et la synonymie des stellérides; par M. Edm. Perrier.

— Des tubes nerveux en T et de leurs relations avec les cellules ganglionnaires; par M. L. Ranvier.

— Sur les terminaisons nerveuses dans les lames électriques de la torpille, par M. L. Ranvier.

— Remarques relatives à un Mémoire de M. Tschermak, sur la géologie des météorites; par M. Stanislas Meunier.

— M. l'abbé Laborde adresse une Note relative à un carreau fulminant transformé en électrophore.

— M. Milne-Edwards présente le premier volume de l'*Histoire naturelle des Mammifères de Madagascar*, de MM. Grandidier et Alph. Milne-Edwards.

Séance publique annuelle du 27 décembre 1875. — M. Fremy, président de l'Académie, a prononcé cette année un excellent discours dans lequel il a passé en revue tous les prix donnés par l'Académie et a justifié le choix des candidats couronnés en faisant l'histoire et l'appréciation de leurs travaux. Dans cette énumération rapide, mais suffisante, M. Fremy a fait preuve d'autant de science que d'érudition. Nous allons, tout en écourtant cette revue, en reproduire la plus grande partie.

« Parmi les fondations nombreuses qui permettent à l'Académie, dit M. Fremy, d'exercer une influence incontestable sur le progrès des sciences, je citerai d'abord celles qui ont été instituées par l'État.

Tels sont les grands prix des sciences naturelles et des sciences mathématiques, le prix du galvanisme, les prix décennaux et le prix biennal.

Plusieurs de ces prix n'ont plus aujourd'hui qu'un intérêt historique, mais ils répondaient aux nécessités scientifiques de l'époque; ils ont inspiré ou consacré des découvertes

de premier ordre, et ils montrent la confiance que l'on a accordée, sous tous les régimes, aux jugements rendus par l'Académie des sciences.

Le premier consul, en fondant le *prix du galvanisme*, s'exprimait dans les termes suivants :

« J'ai l'intention, citoyen Ministre, de fonder un prix consistant en une médaille de 3,000 francs pour la meilleure expérience qui sera faite, dans le cours de chaque année, sur le fluide galvanique.

« Je désire aussi donner, en encouragement, une somme de 60,000 francs à celui qui, par ses découvertes et ses expériences, fera faire à l'électricité et au galvanisme un pas comparable à celui qu'ont fait faire à ces sciences Franklin et Volta, et ce, au jugement de la première classe de l'Institut national.

« Les étrangers de toutes les nations seront admis au concours. »

Ce prix a été décerné à Ermann, à Humphry Davy, à Gay-Lussac et à Thenard.

Une telle récompense accordée, par l'Académie, à des savants allemands et anglais, au moment de nos guerres les plus actives avec l'Allemagne et l'Angleterre, honore également les hommes qui la reçoivent et la Compagnie qui la décerne.

Qu'il me soit permis d'ajouter que, si ce prix eût été conservé, vous verriez aujourd'hui, à côté des noms illustres que je viens de citer, celui de notre vénérable confrère (M. Becquerel) que les années n'atteignent pas, auquel on doit de si grandes découvertes sur l'électricité, et qui a montré que les forces électriques faibles, en apparence, et méconnues jusqu'à lui, pouvaient rendre compte des phénomènes naturels les plus importants.

Les grands prix de l'Académie, fondés par l'État, d'une valeur de 3,000 francs, ont été institués par la loi du 15 germinal an IV.

En jetant les yeux sur la longue liste des lauréats qui ont obtenu, à différentes époques, ces hautes récompenses, on y retrouve des savants illustres, tels que Malus, Fourrier, Fresnel, Œrsted, Jacobi, Muller, Serres, Thuret, etc,

L'Académie décerne, cette année, le grand prix des sciences physiques à M. Künckel, aide-naturaliste au Muséum, pour ses *Études sur les changements qui s'opèrent dans les organes intérieurs des insectes pendant la métamorphose complète.*

M. Künckel a compris que des recherches générales et superficielles ne pouvaient être plus utiles aux sciences naturelles : aussi, pour étudier les métamorphoses des insectes, a-t-il concentré ses observations sur le développement et l'organisation des *insectes diptères du genre Volucelle.*

En examinant avec la plus scrupuleuse attention chacun des appareils physiologiques des volucelles, dans la larve, la nymphe et l'animal à l'état parfait, et en les représentant par des dessins habilement exécutés, M. Künckel a non-seulement ajouté des faits importants à l'histoire des insectes, mais il a jeté aussi de vives lumières sur des points d'anatomie et de physiologie qui sont d'un intérêt général.

A la suite des prix institués par l'État, viennent se placer les fondations actuellement si nombreuses des donateurs de l'Académie.

Parmi ces bienfaiteurs des sciences, on doit toujours citer en première ligne ce philanthrope vénéré qui a légué aux académies et aux hospices une somme de plus de neuf millions.

L'Académie décerne cette année, sur la fondation Montyon, un grand prix de médecine et chirurgie à M. le docteur Onimus, pour *ses Recherches sur l'application de l'électricité à la thérapeutique.*

M. Onimus a déterminé avec précision les cas dans lesquels l'électricité peut être employée comme moyen de diagnostic ou de guérison ; ses recherches ont été faites dans un esprit scientifique excellent, et sont déjà appliquées utilement à la pathologie et à la thérapeutique.

Le prix Montyon de physiologie expérimentale est décerné à M. Faivre, doyen de la Faculté des sciences de Lyon, pour l'*ensemble de ses travaux sur les fonctions du système nerveux chez les insectes.*

Les principales expériences de M. Faivre ont porté sur un *coléoptère*, le *dytisque marginé*, qui par sa taille et sa constitution vigoureuse, se prêtait aux expériences de vivisection. Elles ont été suivies d'une manière méthodique, en isolant successivement, en excitant ou en détruisant les ganglions nerveux. M. Faivre a constaté que, chez les insectes, la localisation

des fonctions et la division du travail physiologique sont portées plus loin qu'on ne le supposait.

De telles observations, qui ont pour base la méthode expérimentale la plus sévère et la plus judicieuse, ne sont pas seulement applicables à une espèce zoologique, mais aussi à l'histoire générale des animaux articulés.

Aussi l'Académie a-t-elle été heureuse de consacrer leur importance, en donnant à M. Faivre le prix Montyon de physiologie expérimentale.

Le prix Montyon pour les arts insalubres est décerné à M. Denayrouze, ancien élève de l'École polytechnique, pour les perfectionnements qu'il a apportés dans les appareils destinés à protéger les ouvriers qui séjournent dans un milieu irrespirable.

L'appareil inventé par M. Denayrouze a pour but de munir d'une atmosphère, indépendante du milieu dans lequel elles sont plongées, les personnes exposées aux influences de l'air.

L'*aérophore* de M. Denayrouze se compose principalement d'un réservoir en tôle d'acier qui est chargé d'air atmosphérique à la pression de 25 à 30 atmosphères, et qui, au moyen de régulateurs ingénieux, agissant automatiquement, débite l'air atmosphérique sous une faible pression et à la convenance de l'opérateur.

Un tube en caoutchouc fait communiquer le réservoir avec la bouche et se termine par un appendice appelé *ferme-bouche*, qui s'applique exactement sur les lèvres et les gencives.

Un système particulier des deux soupapes assure le jeu régulier de la respiration.

L'appareil complet peut être placé sur les épaules, à la manière d'un sac militaire, dont il possède à peu près la forme et le poids.

Dans cette invention tout a été prévu : de l'air comprimé alimente une lampe de sûreté; des lunettes destinées à protéger les yeux et un tuyau acoustique donnent tous les avantages désirables à cet appareil.

Des directeurs de houillères et des ingénieurs ont constaté toute l'utilité des appareils de M. Denayrouze. Ils fonctionnent en ce moment pour le sauvetage des épaves du *Magenta;* c'est donc une découverte sanctionnée par l'expérience que l'Académie récompense aujourd'hui.

Le prix Montyon de statistique est décerné à M. le docteur Borius pour ses *Recherches sur le climat du Sénégal.* Cet ouvrage est accompagné d'une carte et de tableaux météorologiques.

L'Académie rappelle les prix précédemment décernés à M. le docteur Chenu pour la suite de ses travaux sur le service des ambulances et des hôpitaux de la Société française de secours aux blessés en 1870 et 1871.

Elle accorde en outre:

Une mention honorable à M. le docteur Maher, pour sa statistique médicale de Rochefort;

Une mention honorable à M. le docteur Ricoux, pour ses *Études sur l'acclimatation des Français en Algérie*;

Une mention honorable à M. le docteur Lecadre, pour sa brochure intitulée : *Le Havre en* 1873, considéré sous le rapport statistique et médical;

Une mention honorable à M. le docteur Trémeau de Rochebrune, pour son *Essai de statistique médicale sur les ambulances créées à Angoulême;*

Une mention honorable à M. A. Rouilliet, pour ses *Études statistiques sur les morts-nés.*

L'Académie a reçu un grand nombre de Mémoires pour le concours des prix de médecine et chirurgie de la fondation Montyon.

Elle décerne sur cette fondation:

Un prix de 2,500 francs à M. le docteur Alph. Guérin, pour l'*Emploi du bandage ouaté dans la thérapeutique des plaies*;

Un prix de 2,500 francs à M. le professeur Legouest, pour son *Traité de chirurgie d'armée*;

Un prix de 2,500 francs à M. le docteur Magitot, pour son *Traité des anomalies du système dentaire chez les mammifères;*

Une mention de la valeur de 1,500 francs à M. le docteur Berrier-Fontaine, pour ses *Observations sur le système artériel*;

Une mention de la valeur de 1,500 francs à M. le docteur Pauly, pour son ouvrage intitulé: *Climats et endémies; esquisse de climatologie comparée;*

Une mention de la valeur de 1,500 francs à M. le docteur Raphael Veyssière, pour ses *Recherches cliniques et expérimentales sur l'hémianesthésie de cause cérébrale.*

La commission de l'Académie cite honorablement : MM. Budin et Coyne, Cézard, Herrgott, Luton, Morache, Ollivier, Raimbert, Saint-Cyr.

Le 5 germinal an X, Lalande plaçait une somme de 10,000 francs *dont le revenu devait servir à donner, chaque année, une médaille d'or ou sa valeur à l'auteur de l'observation la plus curieuse ou du Mémoire le plus utile pour les progrès de l'astronomie.*

L'Académie, désirant constater une fois de plus, par une de ses récompenses, les services que rendent à la science les observatoires créés ou réorganisés récemment en province, décerne le prix Lalande à M. Perrotin, de Toulouse, pour l'ensemble de ses travaux astronomiques, et surtout pour ses découvertes nombreuses de petites planètes.

Le bel exemple donné par les amis des sciences, dont je viens de rappeler les noms, a porté ses fruits : aussi l'Académie a-t-elle reçu, depuis sa fondation, des legs nombreux qui lui permettent aujourd'hui de récompenser les découvertes qui se font dans presque toutes les sciences.

L'Académie accorde, sur la fondation Chaussier, destinée à récompenser le meilleur livre ou le meilleur Mémoire sur la médecine pratique ou sur la médecine légale :

5,000 francs à M. le docteur Gubler pour un livre qui a pour titre : *Histoire de l'action physiologique des effets thérapeutiques des médicaments inscrits dans la pharmacopée française;*

2,000 francs à M. le docteur Legrand du Saulle, pour son *Traité de médecine légale et de jurisprudence médicale ;*

2,000 francs à MM. Bergeron et L'Hôte pour leurs *Études sur les empoisonnements lents par les poisons métalliques;*

1,000 francs à M. le docteur Manuel pour un travail relatif à la *Constitution de l'assistance médicale en service public rétribué par l'État.*

Le prix Barbier est accordé à M. Rigaud, pour son travail sur le *Traitement curatif des dilatations variqueuses des veines superficielles des membres inférieurs ainsi que du varicocèle.*

Sur cette fondation, l'Académie accorde deux encouragements de 1,500 francs à MM. Alb. Robin et Hardy, pour leurs travaux sur un médicament nouveau importé du Brésil, le *jaborandi*, qui est un sudorifique énergique et qui paraît agir d'une manière efficace dans les cas de rhumatisme.

Le prix Fourneyron est décerné à M. Sagebien, pour *la roue motrice qui porte son nom.*

Le prix Poncelet, destiné à récompenser l'ouvrage le plus utile aux progrès des sciences mathématiques pures ou appliquées, publié dans le cours des dix années qui auront précédé le jugement de l'Académie, est décerné cette année à M. Darboux, pour ses travaux d'analyse et de géométrie.

Le prix Desmazières est partagé entre MM. Émile Bescherelles et Eugène Fournier, pour leurs études approfondies sur les espèces exotiques des grandes familles de cryptogames.

Le prix Godard est donné à Herrgott, professeur à la Faculté de médecine de Nancy, pour ses travaux d'anatomie et de physiologie.

Sur la fondation Serres, l'Académie accorde à titre de récompense :

Une somme de 3,000 francs à M. Campana, pour ses *Recherches sur l'anatomie et la physiologie des oiseaux*;

Et une somme de 3,000 francs à M. Pouchet, pour ses observations *Sur le développement du squelette, et, en particulier, du squelette céphalique des poissons osseux.*

Le prix Plumey est destiné à récompenser l'auteur du perfectionnement des machines à vapeur ou de toute autre invention qui aura le plus contribué au progrès de la navigation à vapeur.

La marine demande depuis longtemps aux ingénieurs un appareil indiquant, à tout moment, le nombre de tours de la machine d'un navire à vapeur, par la seule inspection d'un cadran, et sans qu'il soit besoin de recourir à l'emploi d'une montre.

L'appareil inventé par M. Madamet, ingénieur de la marine fuançaise, remplit ces conditions.

Une commission, nommée par le ministre de la marine, a reconnu que cet appareil, en assurant la marche uniforme des vaisseaux naviguant en escadre, évitera bien des abordages et leurs conséquences terribles; elle a déclaré que cet appareil sera également très-utile aux navires isolés, et qu'il constitue un perfectionnement important pour la navigation à vapeur.

L'Académie n'a donc pas hésité à décerner le prix Plumey à M. Madamet.

Si l'Académie réserve ses principales couronnes aux grandes découvertes scientifiques et aux travaux achevés, elle pent aussi, grâce aux fondations dont je vais parler, assister les savants qui sont encore dans la lutte, leur fournir les ressources qui leur manquent pour terminer leurs travaux, et même engager dans la carrière scientifique ceux qui doivent la suivre avec succès.

M. le baron de Trémont nous a laissé une rente de 1,000 francs, *destinée à aider dans ses travaux tout savant, ingénieur, artiste ou mécanicien, auquel une assistance sera nécessaire pour atteindre un but utile ou glorieux pour la France.*

Je rappelle que l'Académie a décerné ce prix à M. Achille Cazin, professeur au lycée Condorcet, et lui en a réservé la jouissance pendant les années 1873, 1874 et 1875.

Les travaux que M. Cazin a publiés et les services qu'il a rendus à la science, pendant son séjour à l'île Saint-Paul, prouvent que les encouragements donnés par l'Académie ne pouvaient pas être mieux placés.

Un encouragement de 500 francs, pris sur les reliquats du prix Trémont, est accordé a M. Sidot, pour ses recherches intéressantes *Sur les divers états du carbone et sur le proto sulfure de carbone.*

Nous devons à la générosité de M. Gegner une rente de 4,000 francs, *qui a pour but d'assister un savant qui se sera signalé par des travaux sérieux.*

L'Académie décerne ce prix à M. Gaugain, pour l'aider à poursuivre ses travaux *sur l'électricité et le magnétisme.*

La fondation de M^me^ la marquise de Laplace nous permet d'offrir, chaque année, à l'élève qui sort le premier de l'École polytechnique, la collection complète des Œuvres de Laplace.

Ce prix est décerné, cette année, à M. Bonnefoy.

Le docteur Jecker, qui était d'origine bernoise, en souvenir de l'instruction qu'il avait reçue en France, a légué à l'Académie, par testament du 13 mars 1851, une somme importante, destinée à récompenser les grandes découvertes de la chimie organique.

La valeur de ce prix est de 5,000 francs.

Sur la liste des savants qui ont obtenu jusqu'à présent le prix Jecker, on trouve les noms des chimistes français et étrangers qui ont le plus contribué aux progrès de la chimie organique, de cette science déjà si avancée et pourtant si jeune encore, puisque ses fondateurs sont parmi vous.

Les chimistes que vous avez couronnés ont donné à la *synthèse organique* ce développement prévu, qui nous permet aujourd'hui de reproduire, dans le laboratoire, presque tous les corps que l'organisme a créés.

Si la synthèse chimique est limitée par l'organisation et la vie, elle montre comment on peut former artificiellement les acides et les sucres contenus dans les fruits, les corps gras et les huiles essentielles.

Avec du charbon, de l'hydrogène et de l'eau, elle engendre de l'alcool identique à celui que l'on retire du vin; avec du goudron de houille, elle forme des matières colorantes, dont l'éclat dépasse celui de nos plus belles fleurs; avec de l'ammoniaque, elle produit des alcalis organiques qui ont une telle ressemblance avec ceux que l'on retire du quinquina et de l'opium qu'il est permis de croire que les chimistes parviendront bientôt à engendrer ce corps artificiellement.

Il faut donc, avec la synthèse chimique, s'attendre à toutes les surprises. Ne vient-elle pas de donner à l'industrie ces principes colorants qui existent dans la garance? Elle les produit

même avec une telle économie que ce n'est plus la végétation, mais bien les goudrons qui les fournissent aujourd'hui à la teinture.

Si je rappelle ici toutes ces conquêtes de la chimie organique dues à plusieurs de nos confrères, c'est qu'elles se rapportent aux principaux travaux qui nous ont fait donner, cette année, le prix Jecker à M. Édouard Grimaux.

Lui aussi a fait usage des méthodes les plus délicates de la synthèse pour produire artificiellement soit des huiles essentielles, comme l'huile d'amandes amères, soit des corps azotés appartenant à la chimie animale.

En couronnant M. Grimaux, nous ne reconnaissons pas seulement le mérite de nombreux travaux qui portent sur les parties les plus élevées de la chimie organique, mais aussi le dévouement du savant qui n'a reculé devant aucun sacrifice pour se livrer au culte de la science pure.

L'Académie avait à décerner cette année les trois prix Lacaze, de 10,000 francs chacun, destinés à récompenser les meilleurs travaux sur *la physique*, *la chimie* et *la physiologie*. La pensée généreuse qui a guidé le fondateur se trouve nettement indiquée dans quelques paroles de son testament que je vais citer :

« Je provoque par la fondation assez importante de ces trois prix, en Europe, et peut-être ailleurs, une série continue de recherches sur les sciences naturelles, qui sont la base la moins équivoque de tout savoir humain ; et en même temps je pense que le jugement et la distribution de ces recompenses par l'Académie des sciences de Paris sera un titre de plus, pour ce corps illustre, au respect et à l'estime dont il jouit dans le monde entier. Si ces prix ne sont pas obtenus par des Français, au moins ils seront distribués par eux. »

Les lauréats du prix Lacaze sont trois savants français qui, par leurs découvertes importantes, étaient bien dignes de cette haute récompense.

C'est à M. Mascart que l'Académie donne, cette année, le prix Lacaze, de physique.

Les travaux de M. Mascart, que l'Académie couronne, se rapportent à des études sur le spectre solaire, à la mesnre de la dispersion des gaz et à l'influence du mouvement de la terre sur les phénomènes optiques.

L'Académie a donné également toute son approbation aux travaux de M. Mascart sur la vitesse de la lumière.

Le prix Lacaze, de chimie, est décerné à M. Favre, correspondant de l'Académie, doyen de la Faculté des sciences de Marseille, pour son grand travail *Sur la transformation et l'équivalence des forces chimiques, physiques et mécaniques*.

Tous les savants connaissent les beaux travaux de thermochimie que M. Favre a publiés, seul ou en collaboration avec Silbermann, sur la chaleur dégagée soit dans les réactions chimiques, soit dans la combustion des corps pris sous leurs différents états allotropiques.

Ces recherches ont enrichi la science de résultats inattendus ; elles ont établi, par exemple, que le charbon et le diamant, que le phosphore blanc et le phosphore amorphe ne dégagent pas, dans leur combustion, la même quantité de chaleur.

C'est en poursuivant ses travaux de thermochimie que M. Favre a été conduit à traiter cette grande question de l'équivalence des travaux effectués par des forces de différentes origines.

M. Favre, donnant une démonstration expérimentale des plus ingénieuses aux vues émises par Joule, a fait usage de son calorimètre à mercure, devenu un thermomètre dont le réservoir a pu loger un ou plusieurs éléments de pile.

Il a établi ainsi que la chaleur développée par la résistance au passage de l'électricité dans les conducteurs d'un couple voltaïque est un simple emprunt fait à la chaleur totale due à l'action chimique qui engendre le courant : si l'on annule cette résistance au passage de l'électricité, on obtient pour le travail de la pile, à circuit fermé, la quantité de chaleur qui serait due à la seule action chimique, sans électricité transmise.

Des résultats aussi nets et aussi saillants me paraissent de nature à démontrer la thèse que soutient M. Favre, c'est-à-dire la corrélation du travail chimique et du travail électrodynamique.

Si j'ajoute enfin que M. Favre s'est préparé au grand travail que l'Académie couronne aujourd'hui par vingt-cinq années de recherches consacrées à la thermochimie et exécutées

dans les conditions les plus difficiles, on comprendra combien l'Académie est heureuse de rendre hommage, par une de ses hautes récompenses, au succès et à la persévérance de notre savant correspondant de Marseille.

M. le professeur Chauveau, directeur de l'École vétérinaire de Lyon, a obtenu le prix Lacaze, de physiologie, pour l'ensemble de ses travaux sur les maladies virulentes.

Peu de questions présentent plus d'intérêt que celles qui ont été étudiées par M. Chauveau.

Il s'est proposé en effet de rechercher quelle est la cause des maladies contagieuses, par quelles voies elles se communiquent et comment on peut s'en préserver.

Pour arriver à la solution de ces anciens problèmes, M. Chauveau ne s'est pas borné à la simple observation des faits produits par les accidents et les maladies ; il a eu recours à l'expérience.

M. Chauveau a prouvé d'abord que l'activité virulente des humeurs vaccinale, variolique et morveuse n'est pas due à la totalité des liquides, mais le plus souvent à des corpuscules qui s'y trouvent en suspension.

Une découverte de cette importance fait entrer la physiologie dans une voie féconde et toute nouvelle ; elle peut rendre compte du mode de développement et de propagation des maladies contagieuses ; elle démontre en effet que l'agent de contagion n'est pas, comme on l'admettait autrefois, un principe subtil et mystérieux, se dégageant du corps des malades, mais bien une sorte de ferment, une substance saisissable sur laquelle on agit, et dont on peut, par conséquent, paralyser les effets ; la thérapeutique trouvera donc, il faut l'espérer, dans les travaux de M. Chauveau, des méthodes curatives plus actives et plus sûres que celles qu'elle a employées jusqu'à présent.

Le savant professeur de Lyon a reconnu en outre que les agents de contagion n'avaient pas seulement pour véhicule les liquides provenant du corps des malades, mais qu'ils pouvaient être transmis aux animaux sains par l'intermédiaire de l'eau et de l'air, c'est à-dire par les voies aériennes et digestives.

Ces expériences ont conduit M. Chauveau à des recherches du plus haut intérêt sur la variole et la vaccine.

Il a prouvé que la variole n'était pas, comme on l'a prétendu, la variole humaine qui se serait atténuée en passant par l'organisme de la vache, mais qu'elle constituait une maladie propre, ayant son autonomie et dont la source première est l'organisme du cheval ; il a pu faire naître en quelque sorte à volonté cette affection qu'on peut appeler bienfaisante, et que notre savant confrère M. Bouley a désignée sous le nom de *horse-pox*.

Toutes ces découvertes auront certainement dans l'avenir les conséquences les plus fécondes pour le traitement de l'éruption variolique chez l'homme ; elles méritaient, à juste titre, le prix Lacaze, qui, dans l'intention du testateur, doit être accordé aux travaux de physiologie appliquée à la médecine.

J'arrive au prix biennal, qui est la première de nos récompenses, car elle est attribuée à la découverte la plus propre à honorer ou à servir le pays.

L'Institut, sur la proposition de l'Académie des sciences, a décerné, cette année, le grand prix biennal de 20,000 fr. à M. P. Bert, pour l'ensemble de ses recherches *Sur l'influence que les modifications dans la pression barométrique exercent sur les phénomènes de la vie.*

Si je parle ici du travail de M. Bert, que l'Institut a déjà couronné, c'est en raison de son intérêt exceptionnel et parce qu'il appartient à l'année scientifique de 1875 que j'essaye d'analyser.

Le plus grand mérite de M. Bert est d'avoir ajouté des découvertes importantes à celles que Lavoisier avait faites sur la respiration.

On sait que le génie de Lavoisier, réalisant les prévisions de J. Mayow, a établi nettement le rôle de l'oxygène dans la respiration.

« Les animaux, a dit Lavoisier, sont de véritables corps combustibles qui brûlent et se consument.

« Dans la respiration, comme dans la combustion, c'est l'air de l'atmosphère qui fournit l'oxygène ; mais comme, dans la respiration, c'est la substance même de l'animal, c'est le sang qui fournit le combustible, si les animaux ne réparaient pas habituellement par les aliments ce qu'ils perdent par la respiration, l'huile

manquerait bientôt à la lampe, et l'animal périrait, comme une lampe s'éteint lorsqu'elle manque de combustible. »

Ces belles paroles de Lavoisier, si souvent citées et qui donnent une idée précise du rôle de l'oxygène dans la respiration, sont-elles vraies encore lorsque la pression barométrique éprouve des variations considérables ?

Tel est le problème difficile qui a été abordé par M. Bert : son importance est manifeste, et sa solution intéresse à la fois la science pure et ses applications.

Personne n'ignore, en effet, qu'une diminution de pression exerce une action favorable ou nuisible sur les voyageurs qui gravissent les hautes montagnes, sur l'aéronaute que son ballon emporte et sur les populations qui habitent les plateaux élevés.

Quant à l'influence fâcheuse d'une augmentation de pression, elle n'a été constatée que trop souvent par les plongeurs à scaphandre qui sont à la recherche des éponges et des perles, et par les ouvriers travaillant dans l'air comprimé au forage des puits ou à l'installation des piles de ponts; il faut dire cependant que l'air comprimé n'est pas toujours nuisible et que des observations récentes établissent qu'en l'employant avec prudence il peut convenir au traitement de certaines maladies.

La physiologie avait donc à jouer, dans ces recherches, un rôle considérable.

Pour étudier dans son ensemble, comme l'a fait M. Bert, l'influence qu'exercent les modifications de la pression barométrique sur l'homme, sur les animaux et sur les plantes, il ne fallait pas seulement être un physiologiste habile, mais en même temps un physicien exercé, pouvant mettre en usage tous ces instruments délicats que M. Bert a fait construire, en profitant de la généreuse intervention du docteur Jourdanet.

S'occupant d'abord de l influence qu'exerce sur les phénomènes respiratoires une diminution de pression, M. Bert a prouvé, par des expériences décisives, que les modifications dans la respiration sont dues à la tension de l'oxygène qui devient insuffisante : les quantités d'oxygène et d'acide carbonique contenues dans le sang diminuent alors progressivement, et les accidents peuvent devenir mortels.

Telle est aussi la cause de ce *mal des montagnes*, connu de tout le monde, et qui s'annonce par une lassitude extraordinaire, par des maux de tête, des nausées et des hémorrhagies.

On conjure tous ces accidents, sans changer de pression, comme l'a reconnu M. Bert, en respirant un air plus riche en oxygène que l'air ordinaire, qui rétablit la tension de l'oxygène et ramène ce gaz à la proportion normale dans le sang.

Les études de M. Bert sur l'influence de l'augmentation de pression, dans les phénomènes respiratoires, l'ont conduit à une découverte physiologique de premier ordre.

Il a prouvé, en effet, que l'oxygène, ce gaz si essentiel à la respiration, *cet air vital*, comme on l'appelait autrefois, devient cependant un poison véritable lorsqu'il s'introduit en excès dans l'organisme.

Ainsi, trop peu d'oxygène tue par insuffisance de combustion organique : c'est l'asphyxie.

Trop d'oxygène ou mieux l'oxygène par un excès de tension tue également.

Il ne faudrait pas croire que si l'oxygène en tension considérable détermine des accidents mortels, c'est qu'il produit des combustions trop vives et qu'il devient un comburant trop énergique.

M. Bert a établi, et c'est là un des points les plus intéressants de son travail, que l'oxygène en forte tension, loin d'agir d'une manière exagérée sur les corps combustibles, arrête au contraire leur décomposition et les paralyse : ainsi, un morceau de viande suspendu dans de l'oxygène comprimé et possédant une tension suffisante ne se putréfie pas et n'absorbe plus d'oxygène; les ferments placés dans ces conditions perdent également leur activité chimique.

Les végétaux subissent la même action redoutable de l'oxygène en tension ; sous cette influence, la germination éprouve un ralentissement notable.

En un mot, l'oxygène, sous une tension suffisante, agit sur les corps organisés et vivants, comme la chaleur ; il les paralyse et les tue.

En démontrant que les modifications de la pression barométrique n'agissent pas sur les corps vivants d'une manière mécanique ou physique, comme on aurait pu le croire, mais d'une

façon chimique, et que l'oxygène sous une forte tension devient un corps délétère, M. Bert, comme l'a dit avec tant d'autorité notre savant confrère M. Claude Bernard, a fait une des grandes découvertes physiologiques de notre époque et a bien mérité la plus belle de nos couronnes.

Tels sont les prix que l'Académie décerne cette année.

En présence des résultats brillants du concours scientifique de 1875, j'ai pensé, Messieurs, que vous me permettriez de faire des emprunts nombreux aux rapports de vos commissions et de remplacer la lecture habituelle de la liste de vos lauréats par une analyse rapide de quelques-uns de leurs mémoires. »

Prix décernés pour l'année 1875.

TABLEAU GÉNÉRAL :

Grand prix des sciences mathématiques. — Etudier l'élasticité des corps cristallisés au double point de vue expérimental et théorique. Le concours est prorogé à l'année 1878.

Grand prix des sciences physiques. — Faire connaître les changements qui s'opèrent dans les organes intérieurs des insectes pendant la métamorphose complète. Le prix est décerné à M. Künckel.

Prix de mécanique. — Le prix PONCELET est décerné à M. Darboux. — Le prix MONTHYON (mécanique) n'est pas décerné. — Le prix PLUMEY est décerné à M. Madamet. — Le prix FOURNEYRON est décerné à M. Sagebien.

Prix d'astronomie. — Le prix LALANDE est décerné à M. Perrotin.

Prix de physique. — Le prix LACAZE (physique) est décerné à M. Mascart.

Prix de statistique. — Prix MONTYON (statistique): La Commission décide le rappel des prix obtenus par M. Chenu. Elle décerne le prix de cette année à M. le docteur Borius; des mentions honorables sont accordées à MM. Maher, Ricoux, Lecadre, Trémeau de Rochebrune et à l'auteur anonyme d'un mémoire sur les morts-nés.

Prix de chimie. — Le prix JECKER est décerné à M. Ed. Grimaux. — Prix LACAZE (chimie): Ce prix est décerné à M. P.-A. Favre.

Prix de botanique. — Le prix BARBIER est décerné à M. Rigaud; des mentions honorables sont accordées à MM. A. Robin et Hardy. — Prix DESMAZIÈRES : Ce prix est partagé également entre MM. Bescherelle et E. Fournier. — Prix BORDIN : Étudier comparativement la structure des téguments de la graine dans les végétaux angiospermes et gymnospermes. Le prix n'est pas décerné. Le concours est prorogé à l'année 1877.

Prix d'anatomie et de zoologie. — Prix THORÉ: Le prix n'est pas décerné. — Prix SAVIGNY: Le prix n'est pas décerné.

Prix de médecine et de chirurgie. — GRAND PRIX DE MÉDECINE ET DE CHIRURGIE : Application de l'électricité à la thérapeutique. Le prix est décerné à M. Onimus. — Prix MONTYON (médecine et chirurgie): La Commission décerne trois prix à MM. Alp. Guérin, Legouest et Magitot. Elle accorde trois mentions honorables à MM. Berryer-Fontaine, Pauly et Veyssière, et cite honorablement dans le rapport MM. Budin et Coyne, S. Cézard, Herrgott, Luton, Morache, Ollivier, Raimbert et Saint-Cyr. — Prix BRÉANT: La commission ne décerne ni prix ni récompense. — Prix GODARD : Le prix est décerné à M. Alp. Herrgott. — Prix SERRES: Ce prix n'est pas décerné. La Commission accorde à M. Campana et à M. G. Pouchet une récompense de 3,000 francs. — Prix CHAUSSIER : La valeur du prix est partagée entre MM. Gubler (5,000 francs), Legrand du Saulle (2,000 francs), Bergeron et L'Hôte (2,000 francs), et Manuel (1,000 francs).

Prix de physiologie. — Prix MONTYON (physiologie expérimentale): Le prix est décerné à M. Faivre. — Prix LACAZE (physiologie): Le prix est décerné à M. Chauveau.

Prix généraux. — Prix MONTYON (arts insalubres) : Un prix de 2,500 francs est décerné à M. Denayrouze. — Prix TRÉMONT: Le prix est décerné à M. Cazin. Un encouragement de

500 francs est accordé à M. Sidot. — Prix Gegner: Le prix est décerné à M. Gaugain. — Prix Laplace : Le prix est décerné à M. Bonnefoy, sorti le premier, en 1875, de l'École polytechnique et entré à l'École des mines.

Séance du 3 janvier 1876. — Le Président procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un vice-Président pour l'année 1876, lequel doit être choisi, cette année, parmi les membres de l'une des sections des sciences physiques.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 53,

M. Peligot obtient.....	50	suffrages.
M. Becquerel.....	1	—
M. Daubrée.....	1	—

Il y a un billet blanc.

M. Peligot est proclamé vice-président pour l'année 1876, et sera président de droit en 1877.

Conformément au Règlement, le Président sortant rend compte des publications de l'Académie.

Comptes-rendus. — Toujours à jour, mais laissant à désirer pour la publication des tables semestrielles; ont les volumes LXXVIII et LXXIX complets avec leurs tables.

Mémoires de l'Académie. — Le tome XXXIX est divisé en deux parties et réservé aux travaux de M. Chevreul.

La première partie renferme des recherches chimiques sur la teinture; treize feuilles de ce Mémoire sont tirées.

La deuxième partie contient les Mémoires suivants :

D'une erreur de raisonnement très-fréquente dans les sciences du ressort de la philosophie naturelle qui concernent le concret. Ce mémoire occupe treize feuilles.

La science devant la grammaire. Huit feuilles.

L'enseignement devant l'étude de la vision. Quatorze feuilles.

L'explication de nombreux phénomènes qui sont une conséquence de la vieillesse. Quarante feuilles.

Ce demi-volume se terminera par un Mémoire intitulé : *Histoire des principales opinions que l'on a eues de la nature chimique des corps de l'espèce chimique et de l'espèce vivante*, avec planches.

Tout cela appartient au père Chevreul, et nous avons encore *le suint*, *le guano*, etc., etc.

Le tome XL est entièrement terminé et sera distribué dans peu de jours. Il renferme les Mémoires dont l'indication suit :

M. Dupuy de Lôme : Sur l'aérostat à hélice.

M. Ed. Becquerel : Sur l'analyse de la lumière émise par les composés d'uranium phosphorescents.

M. Becquerel père : Sur le mode d'intervention de l'eau et sur les forces électro-motrices dans les actions chimiques.

MM. Becquerel père et fils : Sur la température de deux sols semblables, l'un dénudé, l'autre couvert de gazon.

M. Becquerel père : Sur la dynamique chimique; sur la formation de diverses substances cristallisées dans les espaces capillaires; sur l'intervention des forces physico-chimiques dans les phénomènes de nutrition.

M. Charles Robin : Sur le développement embryogénique des hirudinées; ce dernier Mémoire est accompagné de dix-neuf planches lithographiées.

Le tome XLI, réservé aux travaux de la Commission du passage de Vénus, est divisé en deux parties. La seconde partie a été distribuée l'an dernier.

La première partie est en cours d'impression; elle contiendra le résumé des procès-verbaux des séances tenues par la Commission.

Le tome XLII, dont on réunit en ce moment les matériaux, aura également deux parties, qui contiendront les rapports des observateurs et la discussion des observations.

Mémoires des savants étrangers. — Le tome XXI a été distribué au mois de février dernier.

Les tomes XXIII à XXV sont tous les trois commencés à la fois. Quant au tome XXII, il est terminé et sera mis en distribution sous peu de jours. Inutile, en conséquence, de donner la liste des Mémoires qu'il contient, d'autant plus qu'il est plein de phylloxera. M. Dumas en empeste toutes les publications de l'Académie.

Après l'énumération des publications de l'Académie, M. Fremy relève l'état des changements arrivés parmi les membres depuis le 1er janvier 1875 jusqu'au 31 décembre de la même année.

M. Mathieu, de la section d'astronomie, est décédé le 5 mars. — M. Ch. Wheatstone, associé étranger, le 19 octobre.

M. Mathieu a été remplacé le 19 juillet par M. Mouchez. M. Ch. Wheatstone n'est pas encore remplacé.

Parmi les correspondants de l'Académie, on compte six membres décédés :

MM. Lebesgue, Seguin, Argellander, d'Omalius d'Halloy, Sir Ch. Lyell, Thuret.

Les nouveaux correspondants élus sont :

MM. Broch, Boileau, don Pedro d'Alcantara, général Sabine, Bentham, Joly.

Il reste encore onze correspondants à remplacer pour remplir les vides qui existent en ce moment dans les diverses sections.

Ce dernier examen terminé, M. Fremy quitte le fauteuil de la présidence, et M. le vice-amiral Paris le remplace. L'Académie reprend alors la suite de ses travaux.

— Sur la constitution intérieure des aimants, par M. J. Jamin. — Il y a dans le courant de ce Mémoire une réponse aux faits annoncés par MM. Trève et Durassier, et elle n'est pas des plus douces. — Décidément, l'aimant de ces messieurs n'a pas la puissance d'attirer M. Jamin.

— Nouvelles recherches thermiques sur la formation des composés organiques. Acétylène; par M. Berthelot.

— Dernières réflexions au sujet de la production des matières saccharoïdes dans les végétaux; par M. Duchartre. — Nous avons parlé de ce Mémoire dans la séance du 20 décembre dernier.

— Éphémérides de la planète (156) déterminées par M. Rayet, au moyen des observations faites à Marseille. Note de M. Loewy.

— Sur la manière dont les vibrations scientifiques peuvent dilater les corps, et sur le coefficient des dilatations; par M. de Saint-Venant.

— Seizième Note sur la conductibilité électrique des corps médiocrement conducteurs; par M. Th. du Moncel. — Après M. Jamin, c'est aujourd'hui M. du Moncel qui remplit le plus les *Comptes-rendus* parmi les physiciens de l'Académie.

— Nouvel hydrate cristallisé d'acide chlorhydrique; par MM. Isidore Pierre et Ed. Puchot. Nous insérons *in extenso* ce Mémoire très-intéressant. — Il y a dans ce Mémoire un chapitre sur l'emploi, comme mélange frigorifique, de la neige et de l'acide chlorhydrique qui viendra compléter très à propos le Mémoire sur le froid, que nous insérons en tête de ce numéro.

« Lorsqu'on soumet à une très-basse température de l'acide chlorhydrique concentré du commerce, on n'en voit aucune partie se séparer sous forme cristalline, même lorsqu'on maintient longtemps la température entre — 25 et — 30° centigrades ; mais, si l'on y fait alors passer un courant continu de gaz acide chlorhydrique à peu près sec, les choses se passent tout différemment.

Quand le liquide est descendu jusqu'à — 21 ou — 22° centigrades et qu'il s'y est maintenu pendant quelques instants après sursaturation, on le voit remonter spontanément à — 18 degrés, bien que le mélange frigorifique se maintienne au-dessous de — 25 degrés. A partir de ce moment, il se forme une abondante cristallisation, alimentée par le courant de gaz, et la température peut se maintenir, sans variation sensible, à — 18 degrés.

Nous avons toujours observé, avant le dépôt des cristaux, un surabaissement de 3 ou 4 degrés dans la température du liquide, c'est-à-dire un phénomène de surfusion ou de sursaturation.

Une opération synthétique, faite avec de l'eau distillée, nous a montré que, lorsque le poids

des cristaux déposés représente près d'une fois et demie celui de l'eau employée, l'acide réel absorbé représente à peu près le poids de l'eau, ce qui indiquait déjà, pour les cristaux et leurs eaux-mères, une composition moyenne voisine de ClH, 4HO. Nous verrons plus loin cette présomption confirmée par l'analyse.

Ces cristaux d'acide chlorhydrique hydraté sont assez peu maniables et répandent à l'air d'épaisses fumées blanches en se décomposant. Additionnés d'eau, ils s'y dissolvent très-rapidement. Abandonnés dans un flacon muni d'un thermomètre et disposé de manière à livrer passage à l'excès de gaz qui peut se trouver mis en liberté, ces cristaux fondent lentement si la température ambiante est voisine de zéro, et le thermomètre reste stationnaire à — 18 degrés. Dans une de nos expériences, il fallut plus de cinq quarts d'heure pour obtenir la fusion complète de 115 grammes de cristaux, le thermomètre restant fixe à — 18 degrés jusqu'à la fin.

Ces cristaux sont constamment restés au fond du vase ou y sont tombés lorsqu'ils étaient libres ; d'où il est permis de conclure qu'ils sont plus denses que les eaux-mères. Pendant leur fusion, il se dégageait d'assez abondantes bulles de gaz : on en peut conclure que les cristaux doivent être sensiblement plus riches que les eaux-mères en acide réel.

Nous n'avons pas essayé d'en déterminer la forme cristalline, qui nous a semblé rappeler les allures de ceux du carbonate de soude.

La facilité avec laquelle se décomposent à l'air ces cristaux rendait assez difficile une analyse directe. Nous avons ajouté, à un poids connu de cristaux égouttés, un poids également connu d'eau distillée, assez grand pour prévenir un dégagement ultérieur d'acide gazeux. Il était assez facile de tenir compte de cette eau dans l'analyse, et l'on devait se trouver ainsi dans de bonnes conditions pour obtenir un échantillon moyen du mélange, en facilitant la production de ce dernier par l'agitation. C'est dans ces conditions qu'ont été faits nos analyses et le dosage du chlore par l'argent.

Suivent les nombres des auteurs.

Ces essais n'ont porté que sur le chlore, parce qu'il ne peut y avoir de doute sur la nature des éléments constitutifs du composé.

De l'ensemble de leurs résultats, ils pensent pouvoir admettre, pour la composition des cristaux d'hydrate d'acide chlorhydrique, la formule Cl H, 4HO. Ce serait donc là l'hydrate le plus riche et le mieux défini qu'on ait encore observé pour l'acide chlorhydrique.

De l'emploi, comme mélange frigorifique, de la neige et de l'acide chlorhydrique. — Nous avions déjà observé, pendant l'hiver de 1874 à 1875, que l'acide chlorhydrique et la neige constituaient l'un des mélanges frigorifiques les plus énergiques et les plus économiques. Voici les résultats de quelques essais récemment effectués dans des conditions ordinaires :

			Température finale.
Premier essai.....	Neige.....	500	— 29 degrés.
—	Acide (1).....	200	
Deuxième essai.....	Neige.....	500	— 29 —
—	Acide.....	230	
Troisième essai.....	Neige.....	500	— 31 —
—	Acide.....	250	
Quatrième essai.....	Neige.....	500	— 27 —
—	Acide.....	300	
Cinquième essai.....	Neige.....	500	— 32 —
—	Acide.....	250	

Dans les quatre premiers essais on versait lentement et en agitant constamment la totalité de l'acide sur la neige ; dans le cinquième essai, on n'avait mis d'abord que la moitié de la neige, et l'autre moitié avait été ajoutée après l'acide. Dans les trois essais qui vont suivre, l'acide avait été préalablement refroidi à — 15 ou — 16 degrés.

(1) L'acide marquait un peu moins de 23 degrés à l'aréomètre de Baumé, à la température de 3 degrés

			Température finale.
Sixième essai.....	Neige.....	500	— 35 degrés.
—	Acide refroidi.....	250	
Septième essai.....	Neige.....	500	— 34 —
—	Acide refroidi.....	300	
Huitième essai.....	Neige.....	500	— 34 —
—	Acide refrodi et saturé (1).....	260	
Neuvième essai.....	Neige.....	500	— 35 —
—	Acide refroidi et saturé.....	200	
Dixième essai.....	Neige.....	500	— 34 —
—	Acide refroidi et saturé à 18 degrés.....	175	

De là les conclusions pratiques suivantes :

1° En mélangeant 2 parties de neige avec 1 partie d'acide chlorhydrique du commerce, on peut abaisser la température jusqu'à — 32 degrés ;

2° On peut descendre jusqu'à — 35 degrés en prenant la précaution de refroidir préalablement l'acide jusqu'à — 15° — 16 degrés ;

3° L'acide sursaturé à — 16° ou — 18 degrés ne paraît pas avoir d'avantage sensible sur l'acide ordinaire.

Lorsque, avec un mélange de neige et d'acide chlorhydrique, on veut monter un bain réfrigérant dont l'abaissement de température doit être maintenu longtemps, il serait assez difficile de rester à — 34 ou 35 degrés ; mais si l'on veut se contenter d'une température de — 25 à — 26°, on peut y parvenir par des additions successives deneige et d'acide un peu refroidi. Lorsqu'on s'aperçoit que la température a une tendance trop prononcée à remonter, on siphonne le liquide inférieur avant d'ajouter de nouvelle neige et de nouvel acide. Le liquide siphonné peut alors servir à refroidir l'acide qu'on doit employer plus tard (2). »

— Sur une nouvelle loi fondamentale de l'électro-dynamique. Note de M. R. Clausius.

— Sur l'étude des moteurs thermiques et sur quelques points de la théorie de la chaleur en général. Note de M. Hirn.

— Têtes osseuses de races humaines fossiles et actuelles. Histoire de la crâniologie ethnique. Race négrito; par MM. de Quatrefages et Hamy.

— Rapport sur la méthode employée par M. de Magnac pour représenter les marches diurnes des chronomètres, au nom d'une Commission; par M. Jurien de la Gravière.

— M. Picot donne lecture d'un Mémoire relatif à l'influence de l'époque de la taille de la vigne sur l'état actuel des vignobles du midi de la France.

— Détermination, par le principe de correspondance analytique, de l'ordre d'un lieu géométrique défini par des conditions algébriques. Note de M. Saltel.

— Sur un point de géométrie infinitésimale; par M. Paul Serret.

— Note sur les cubiques gauches; par M. Appell.

— Des conditions physiologiques qui influent sur les caractères de l'excitation unipolaire des nerfs, pendant et après le passage du courant de pile; par M. A. Chauveau.

— Sur un amphipode commensal de l'*echino cardium cordatum*; par M. A. Giard.

— M. le docteur Déclat adresse une Note relative à l'emploi du salicylate de fer, pour remplacer le perchlorure de fer en médecine et en chirurgie. — L'idée nous paraît heureuse, mais nous n'avons aucun détail du *Compte-rendu*, qui ne mentionne également que le titre d'une quinzaine d'autres notes présentées.

— Éléments elliptiques de la planète (157) Déjanire. et éphéméride calculée; par M. F. Stephan.

---

(1) L'acide dont il est ici question avait été saturé à une température d'environ — 18 degrés, et avait absorbé 268 grammes d'acide gazeux par kilogramme d'acide commercial primitif.

(2) Il est à peine utile d'ajouter qu'il est avantageux d'envelopper le vase qui contient le mélange réfrigérant pour éviter le réchauffement dû aux courants d'air et au dépôt de givre. Nous avons pu souvent ainsi, avec moins de 3 kilogrammes d'acide chlorhydrique ordinaire, maintenir pendant neuf ou dix heures, à — 25 degrés, avec de faibles variations, un bain réfrigérant d'environ 4 à 4 litres $^1/_2$.

— Recherches sur la loi de transmission par l'atmosphère terrestre des radiations calorifiques du soleil; par M. A. Crova.

— Sur les phénomènes d'induction. Note de M. Mouton, présentée par M. Desains.

— Recherches sur le rôle des acides dans la teinture avec l'alizarine et ses congénères; par M. A. Rosenstiehl. — Nous publierons cette note *in extenso*.

— Sur les phosphates de sexquioxyde de fer et d'alumine; par M. Millot.

— Sur un alcool hexylique secondaire; par M. W. Œchsner de Coninck.

— Sur l'assimilabilité des phosphates fossiles et sur le danger de l'emploi exclusif des engrais azotés; par M. A. Roussille. — L'auteur a reconnu que dans les cultures de sarrazin le sulfate d'ammoniaque employé seul comme engrais, sur des terres dépourvues ou presque dépourvues d'acide phosphorique, non-seulement n'augmente pas, mais diminue la quotité de la récolte; ceux relatifs à la récolte de betterave viennent encore aggraver la chose, puisqu'ils montrent que quotité et qualité s'abaissent par l'emploi exclusif du sulfate d'ammoniaque dans les terres pauvres en acide phosphorique.

Ces résultats de ses expériences, très-incomplétement signalés au dernier Congrès de Nantes, ont été pleinement confirmés depuis par d'autres expérimentateurs, et on peut, sans témérité, en induire que l'acide phosphorique est non moins nécessaire que l'azote à la formation des principes albuminoïdes des plantes, et que tout excès d'azote ammoniacal devient dangereux pour la végétation lorsqu'il n'est pas compensé par une addition correspondante d'acide phosphorique assimilable.

Quant à l'assimilabilité des phosphates fossiles à l'aide d'une solution d'oxalate d'ammoniaque réagissant sur la poudre des phosphates, l'expérience n'a pas eu de résultat décisif, et, avant de se prononcer absolument sur l'action négative, il est prudent de recommencer l'expérience.

— Sur la préparation de l'acide bromhydrique gazeux; par M. A. Bertrand. — On sait que l'acide bromhydrique ne peut être préparé à l'état de gaz par l'action de l'acide sulfurique sur un bromure alcalin, à cause de la réduction qu'éprouve l'acide sulfurique, avec mise en liberté de brome et d'acide sulfureux; la méthode généralement employée consiste à décomposer par l'eau le bromure de phosphore.

J'ai constaté que, si, au lieu d'employer un bromure alcalin, on fait réagir l'acide sulfurique sur un bromure alcalino-terreux, le bromure de calcium par exemple, additionné d'une petite quantité d'eau, l'acide bromhydrique n'est plus décomposé, à part quelquefois une trace, au commencement de l'expérience, et la préparation peut s'effectuer. Les meilleures proportions à employer sont : 100 grammes de bromure de calcium, 50 grammes d'eau et 100 grammes d'acide sulfurique.

Déjà Glover avait employé l'action de l'acide sulfurique sur le bromure de baryum en dissolution, mais il s'agissait seulement d'obtenir une solution aqueuse de l'acide.

Une autre méthode, qui permet l'emploi des bromures alcalins, consiste à remplacer l'acide sulfurique par l'acide phosphorique trihydraté concentré; la réaction marche convenablement en traitant, par exemple, 100 grammes de bromure de potassium par 100 grammes d'acide phosphorique sirupeux, mélangés à 300 grammes d'eau. L'acide phosphorique très-concentré décompose l'acide bromhydrique; avec de l'acide étendu, il n'y a qu'une légère trace de brome au commencement.

Cette substitution de l'acide phosphorique à l'acide sulfurique me paraît susceptible d'être généralisée, par exemple, pour l'obtention de certains acides organiques, que l'acide sulfurique détruirait à une température élevée.

— Recherches sur les fonctions des glandes de l'appareil digestif des insectes; par M. Jousset.

— Des glandes florales du *parnassia palustris*; nouvelles fonctions physiologiques. Note par M. E. Heckel, présentée par M. Chatin.

— Plissements de la craie dans le nord de la France; par M. Hébert. — Cette Note a une grande importance au point de vue du tunnel sous-marin de Calais à Douvres, que l'on projette en ce moment de creuser.

— Études pratiques sur l'urine normale des nouveau-nés; applications à la physiologie et

à la clinique. Note de MM. Parrot et A. Robin, présentée par M. Bouley. — Un nouveau-né urine quatre fois plus qu'un adulte, par kilogramme de son poids.

Dans des circonstances tout à fait exceptionnelles, l'urine peut donner un très-léger dépôt, formé de cristaux d'acide urique ou d'oxalate de chaux ou d'urate de soude (urine du premier jour, alimentation insuffisante ou vicieuse, etc.). Les ferments végétaux paraissent s'y développer plus rapidement que dans l'urine des adultes.

Elle a une réaction neutre au papier de tournesol. L'acidité de l'urine indique le plus souvent un intervalle trop long entre les tétées, et, dans un certain nombre de cas, peut mettre sur la voie d'un état pathologique.

L'urine des nouveau-nés contient, en moyenne, par litre, 3gr.03 d'urée, soit 0gr.80 par kilogramme chez un enfant de 3,850 grammes; mais, dans les vingt-quatre heures, un nouveau-né de onze à trente jours rend environ 0gr.90 d'urée, soit 0gr.23 par kilogramme de son poids.

L'âge, le poids et la température influencent notablement la quantité d'urée. Lorsque les urines de deux enfants dont l'âge, le poids et la température diffèrent, présentent des quantités inégales d'urée, avant d'expliquer cette différence par un état pathologique, on devra s'assurer que l'excédant d'urée dépasse les limites que nous avons fixées pour les variations qui sont dues à ces causes.

Il existe un rapport constant entre la quantité d'urée, la couleur et la réaction de l'urine, de telle sorte que l'inspection de ces deux derniers caractères permet d'apprécier cliniquement la proportion d'urée.

Il existe normalement dans l'urine des nouveau-nés des traces d'acide urique, mais elles échappent à tout dosage : l'urine du premier jour en renferme davantage; elle ne contient pas de matières extractives chimiquement appréciables, mais elle renferme de l'acide hippurique et de l'allantoïne.

Dans aucune circonstance l'urine normale du nouveau-né ou du fœtus ne contient d'albumine; elle n'exerce aucune action réductrice sur la liqueur de Barreswil.

Le nouveau-né ingère, en vingt-quatre heures et par kilogrammes de son poids, deux fois plus d'azote que l'adulte; il en rend six fois moins par l'urine, quoiqu'il fixe au moins autant d'oxygène; il brûle donc moins, tout en absorbant plus de combustible et au moins autant de comburant. Cet excès de l'assimilation sur la désassimilation, expérimentalement démontré, est en rapport avec l'augmentation journalière du poids, augmentation à laquelle doit aussi prendre part une partie de l'oxygène absorbé.

Quand l'urine d'un nouveau-né est modifiée dans l'un de ses caractères, au-delà des limites que nous avons tracées, il faudra songer d'abord à une irrégularité dans l'alimentation, ensuite à un état morbide.

Dans quelques circonstances, l'étude des urines permet de préciser l'existence d'un état pathologique spécial ou d'un symptôme particulier (œdème des nouveau-nés, diarrhée, etc.).

Enfin cette étude permet quelquefois de prévoir l'apparition prochaine d'accidents déterminés, tels que l'œdème des nouveau-nés, l'athrepsie, etc. En effet, une lésion de la nutrition précède évidemment l'apparition des signes extérieurs de ces affections, et l'enfant est déjà malade alors qu'aucun symptôme ne révèle au dehors cet état de souffrance dont les altérations de l'urine donnent la mesure.

Séance du 10 janvier. — M. Mouchez devant accomplir une mission hydrographique sur la côte septentrionale de l'Afrique, M. le ministre de la marine a écrit à son collègue de l'instruction publique pour lui demander si l'on ne pourrait pas utiliser cette mission dans l'intérêt des sciences naturelles, soit pour le Muséum ou pour l'Académie. M. le ministre de l'instruction publique a transmis la lettre de son collègue à l'Académie des sciences, qui rédigera un programme de recherches. M. Mouchez emporte avec lui la boussole Duchemin, et c'est lui-même qui l'a demandée à l'auteur. C'est un premier succès académique que nous sommes heureux de signaler.

— Critique expérimentale sur la formation de la matière sucrée dans les animaux; par M. Cl. Bernard. — On sait que l'illustre physiologiste, dans ses discussions avec

M. Duchartre sur la formation du sucre dans les végétaux, a promis de rendre compte des expériences qu'il a commencées pour résoudre la question; c'est un avant-propos à ces recherches qu'il communique aujourd'hui. — Nous attendrons que son Mémoire soit complet pour le publier d'un trait.

— Recherches thermochimiques sur l'aldéhyde; par M. Berthelot.

— Union des carbures d'hydrogène avec les hydracides et les corps halogènes; par M Berthelot.

— Mesures micrométriques prises pendant le passage de Vénus; par M. E. Mouchez.

— Des causes d'insuccès dans la recherche de minimes quantités d'iode; par M. Ad. Chatin. — L'auteur revient sur ses expériences d'il y a vingt ans, non pour expliquer une erreur qu'il aurait faite à cette époque, mais au contraire pour en confirmer l'exactitude. Il donne le *modus faciendi* pour trouver l'iode et explique les causes d'insuccès de ceux qui ont dénié sa présence.

C'est une question très-importante que soulève à nouveau M. Chatin, et nous désirons qu'il réussisse à convaincre ses anciens adversaires, ceux, bien entendu, qui sont encore de ce monde.

M. Chatin donne le procédé à suivre; nous ne pouvons l'insérer ici, faute de place.

— Considérations nouvelles sur la régulation des tiroirs. Note de M. A. Ledieu.

— M. Mouchez présente à l'Académie de nouvelles cartes de la côte d'Afrique.

— Rapport sur le projet d'un observatoire physique au sommet du pic du Midi de Bigorre, soumis à l'Académie par M. le général Ch. de Nansouty, au nom de la Société Ramond; par M. Ch. Deville, rapporteur.

— Rapport sur un Mémoire ayant pour titre : *Problème inverse des brachistochromes;* par M. Haton de la Goupillière.

— Influence de la trempe sur l'aimantation; par M. J.-M. Gaugain.

— Sur l'éboulement survenu à l'île Bourbon. Note de M. Vilain.

— Note sur une commotion souterraine au centre de l'île de la Réunion. Désastre, disparition d'un hameau de soixante-deux personnes; par le docteur Vinson, de l'île de la Réunion.

— Sur un télémètre de poche, à double réflexion. Mémoire de M. Gaumet, accompagné de figures, présenté par M. du Moncel.

— Sur l'œuf d'hiver du phylloxera. Note très-importante de M. P. Boiteau, non délégué de l'Académie.

— M. de Carvalho présente à l'Académie un modèle d'appareil ozonogène qu'il destine à l'assainissement des appartements, dans les pays chauds et malsains.

— M. P. Thenard profite de cette communication pour faire un éreintement de première classe à l'ozone. « Je crois, dit-il, qu'il serait grandement temps de mettre le public et même les savants en garde contre les légendes (très-pittoresque M. P. Thenard) répandues sur l'ozone.

Loin d'être bénin, l'ozone est, au contraire, un des plus énergiques poisons dont soient dotés nos laboratoires : les très-graves accidents qu'il a produits dans le mien ne laissent nul doute à cet égard.

Je ne m'étendrai pas sur son mode d'action physiologique, M. Arnould Thenard devant publier bientôt un travail sur ce sujet; je dirai seulement que, sous l'influence de l'ozone, et à des titres extrêmement faibles, il a reconnu que les globules du sang se contractent rapidement et même changent de forme, et que le pouls se ralentit au point que celui d'un cochon d'Inde, battant normalement 148 pulsations, tombe à une trentaine au bout d'un séjour d'un quart d'heure, répété une fois par heure pendant cinq heures consécutives.

Aujourd'hui que la médecine tire de si sérieuses indications du changement de température chez les malades, elle trouvera, j'ai lieu de l'espérer, dans l'application de l'ozone un moyen d'en combattre les excès; mais de cette espérance à jeter à tort et à travers de l'ozone dans les lieux habités, sous prétexte d'en combattre les miasmes, il y a bien des dangers à éviter; car, si nos plus grands poisons sont nos meilleurs remèdes, il faut apprendre à s'en servir et ne pas se tromper de moment, de dose ou de flacon.

Je viens de dire flacon! Est-on, en effet, bien assuré que l'ozone existe dans l'atmosphère? C'est à l'aide d'un papier coloré, dont la teinte se modifie plus ou moins profondément au contact de l'air, qu'on prétend le démontrer et qu'on arrive, dit-on, à le doser. Ce papier, j'en conviens, sauf l'ozone, échappe à l'action des réactifs vulgaires qu'on peut suspecter dans l'air, ou plutôt il ne donne pas avec eux les mêmes modifications; mais qui dit que dans l'air il n'existe ou ne se forme pas un agent autre que l'ozone, qui altère de la même façon le papier et ne soit cependant pas de l'ozone?

M. Wittmann, en projetant de l'air à travers une flamme de lampe d'émailleur, obtient un air qui agit sur le papier ozonométrique comme l'ozone lui-même : or, tandis que cet air désinfecte, sans les acidifier sensiblement, les flegmes de mauvais goût, l'ozone ne les désinfecte pas et les acidifie; de plus, tandis que l'ozone ne résiste pas à une température de 200 degrés, l'air modifié de M. Wittmann s'engendre dans un milieu qui ramollirait le verre.

Il y a donc encore dans cette question bien des *desiderata*, et autant je croirais imprudent de nier la présence possible, la présence probable de l'ozone dans l'atmosphère, ainsi que les heureux usages que l'art de guérir peut, à l'occasion, tirer de l'ozone préparé artificiellement, autant je trouve téméraire de donner pour démontré ce qui n'est encore que vague, confus et dangereux. »

— M. Sedan adresse, par l'entremise de M. Larrey, un Mémoire portant pour titre : *Étude expprimentale sur l'antagonisme des sulfates de quinine et de strychnine.*

— M. A. Guyard adresse l'analyse d'une chaux ayant servi à l'épuration du gaz d'éclairage.

— M. Desprez adresse une Note relative à un traitement du choléra asiatique. Cette Note est renvoyée au legs Bréant. La voilà dans la fosse commune.

— Généralisation de la théorie du rayon osculateur d'une surface; par M. R. Lipschitz.

— Note sur une classe particulière de décagones gauches inscriptibles à l'ellipsoïde; par M. P. Ferret.

— Note sur l'application des séries récurrentes à la recherche de la loi de distribution des nombres premiers; par M. E. Lucas.

— Sur le spectre du gallium; par M. Lecoq de Boisbaudran. — La raie α 417.0 est caractéristique du gallium; c'est une réaction fort sensible.

— De la décroissance du sucre dans les betteraves pendant la seconde période de leur végétation. Note de M. B. Corenwinder, présentée par M. Peligot.

— Sur l'installation de l'Observatoire météorologique du Puy-de-Dôme. — Note de M. Alluard.

— Sur les mouvements périodiques des feuilles dans l'*Abies nordmanniana*. Note de M. J. Chatin, présentée par M. Duchartre.

Séance du 17 janvier. — Critique expérimentale sur la formation de la matière sucrée dans les animaux (suite); par M. Cl. Bernard.

— Sur la trombe de M. Hallsberg (avec des conclusions générales). Note de M. Faye.

— Action de l'acide sulfurique fumant sur les carbures d'hydrogène; par M. Berthelot.

— Historique des essais de création d'un observatoire au sommet du pic du Midi de Bigorre; par M. Ch. Sainte-Claire Deville.

— Considérations nouvelles sur la régulation des tiroirs. Note de M. A. Ledieu.

— L'Académie, ayant un correspondant à élire dans la section de géographie et navigation, en remplacement de feu M. Livingstone, procède aujourd'hui à cette élection.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 42,

M. Nordenskiöld obtient.....	34	suffrages.
M. Gould.....	7	—

Il y a un billet blanc.

— Rapport sur l'ouvrage de M. Revy, ingénieur anglais, intitulé : *Hydraulique des grands fleuves de Parana, l'Uruguay et le bassin de la Plata*; par M. Morin, rapporteur.

— Mission de l'île Campbell, constitution géologique de l'île; par M. H. Filhol.

— Sur le passage de Vénus du 9 décembre 1874; par M. Ch. André.

— Sur une nouvelle analogie aux théorèmes de Pascal et de Brianchon; par M. P. Serret.

— Transformation du sucre de canne dans les sucres bruts et dans la canne à sucre. Note de M. A. Muntz.

— Sur l'inactivité optique du sucre réducteur contenu dans les produits commerciaux; par MM. Aimé Girard et Laborde.

Ces deux Mémoires, d'une grande importance, et qui ont dû prendre beaucoup de temps aux auteurs, ne peuvent être analysés dans un simple *compte-rendu*.

— MM. Trève et Durassier réclament contre une critique faite par M. Jamin sur leurs travaux, qui leur donne un but qui n'est pas celui qu'ils poursuivent. — La controverse s'envenime, et M. Du Moncel est prié de s'adjoindre à la Commission pour lutter contre M. Jamin, qui ne veut pas qu'on touche à ses aimants. Si Delmonico, des *Folies-Bergères*, pouvait en faire partie, peut-être la Commission oserait faire son rapport.

— Généralisation de la théorie du rayon osculateur d'une surface; Note de M. R. Lipschitz.

— Sur les trombes; par M. G. Planté. — Expériences ingénieuses de l'auteur, qui le confirment dans l'opinion « que les trombes sont de puissants effets électro-dynamiques produits par les forces combinées de l'électricité atmosphérique et du mécanisme terrestre. »

— Sur le spectre de l'azote et sur celui des métaux alcalins dans les tubes de Geissler. Note de M. J. Salet.

— Sur des dérivés nouveaux de l'anéthol. Note de M. Fr. Landolph, présentée par M. Berthelot.

— Deuxième Note sur la synthèse du noir d'aniline; par M. J.-J. Coquillion. — Nous publierons la Note complète dans un prochain numéro, avec celle que M. Rosensthiel doit publier sur le même sujet dans les *Annales de chimie*, nous apprend M. Dumas dans une Note.

— Trajet des cordons nerveux qui relient le cerveau à la moelle épinière. Note de MM. C. Sappey et Duval.

— Sur l'embryogénie de la *salmacina Dysteri*; par M. A. Giard.

— Plissement de la craie dans le nord de la France. Deuxième partie : Disposition générale des plis; origine de ces accidents. Note de M. Hebert.

— M. Larrey présente, de la part de M. le docteur de Chaumont, chirurgien-major de l'armée anglaise, un ouvrage intitulé : *Lectures on state medicine*, etc.

LA MÉDAILLE COPLEY DÉCERNÉE A M. HOFMANN

La Médaille Copley, une des plus belles récompenses que puisse décerner la Société royale de Londres, vient d'être donnée à M. Hofmann, le savant professeur de Berlin. En lui remettant cette médaille, M. Hooker, le célèbre botaniste, président de la Société royale, a prononcé le discours suivant :

« La médaille Copley a été accordée à M. le professeur August-Wilhelm Hofmann, de Berlin, pour ses nombreux travaux de chimie et, en particulier, pour ses recherches sur les dérivés de l'ammoniaque.

« Les recherches du docteur Hofmann, depuis les premières jusqu'aux dernières, sont toutes dirigées dans un même ordre d'idées et forment une série rationnelle qu'il n'a jamais interrompue, bien qu'il ait fait dans différentes branches accessoires, nombre de découvertes réellement intéressantes. Ces recherches, en effet, peuvent être considérées comme ne formant qu'un seul et long travail sur les bases organiques, envisagées au double point de vue de la théorie et de la pratique. Il ne faudrait pas cependant s'imaginer que, parce qu'il est jusqu'à un certain point limité dans son étendue, ce travail sort d'une nature spéciale ou purement technique. Le sujet embrasse un vaste champ et est de ceux qui conduisent à l'examen des problèmes chimiques les plus importants.

« Les Mémoires publiés par le docteur Hofmann sur les bases organiques peuvent être classés en différents chapitres :

« 1° Recherches sur l'aniline et les bases organiques de la houille; elles embrassent une période de temps comprise entre 1843 et 1850 ;

« 2° Travaux sur la constitution moléculaire des bases organiques formées par la substitution des radicaux alcooliques à l'hydrogène de l'ammoniaque (1850-1851);

« 3° Recherches sur les bases phosphorées et les ammoniaques diatomiques (1857-1860);

« 4° Travaux sur la rosaniline et les matières colorantes tirées du goudron (1860-1870).

« Dans le cours de ses recherches sur l'aniline, Hofmann mit en évidence un fait important pour la théorie unitaire. Dumas avait montré que les propriétés essentielles de l'acide acétique ne sont pas altérées quand on remplace dans la molécule de cet acide un atome d'hydrogène par un atome de chlore; mais on n'avait encore découvert aucune base organique dérivée de la même façon d'une autre base. Fritsche avait bien préparé un dérivé de l'aniline dans lequel trois atomes d'hydrogène étaient remplacés par du brome, mais le produit ainsi obtenu était un corps neutre et non une base. M. Hofmann pense que, dans ce cas, la substitution avait été poussée trop loin et que c'était pour cette raison que les propriétés basiques de l'aniline avaient disparu. Il eut alors recours à un procédé ingénieux, le traitement de l'isatine chlorée par l'hydrate de potasse, et il put ainsi préparer l'aniline monochlorée, c'est-à-dire de l'aniline dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par un atome de chlore. Ce corps était une base comme l'aniline elle-même, et M. Hofmann établit son caractère basique en préparant un grand nombre de ses sels (1).

« A l'époque (décembre 1849) où le Mémoire de M. Hofmann, sur la constitution moléculaire des bases organiques volatiles, fut présenté à la Société royale, M. Wurtz venait de préparer, dans une expérience frappante, les monamines primaires des radicaux alcooliques, c'est-à-dire un système de bases dans lesquelles un tiers de l'hydrogène de l'ammoniaque était remplacé par un radical alcoolique; l'existence de ces bases avait été, chose remarquable, prévue par Liebig, comme conséquence de ses idées sur la composition des bases organiques. Les expériences de M. Hofmann étaient dirigées dans le même sens que celles de Wurtz, mais elles étaient d'une portée bien plus générale. En faisant agir sur l'ammoniaque les iodures des radicaux alcooliques, M. Hofmann parvint à substituer ces radicaux aux trois atomes d'hydrogène de l'ammoniaque et il créa ainsi une méthode qui a donné, comme chacun sait, des résultats aussi importants pour la théorie que pour la pratique.

« Entre autres conséquences, cette méthode a assis la théorie des types sur une base expérimentale solide. Elle fournissait, en effet, un moyen de déterminer la constitution d'une *ammoniaque* donnée, puisque le nombre de dérivés que cette *ammoniaque* pouvait fournir au contact de l'iodure d'éthyle correspondait au nombre d'atomes d'hydrogène qui n'avaient pas été remplacés par un radical. M. Hofmann appliqua à l'aniline ce moyen de recherche et il démontra, par la formation successive de l'éthylaniline et de la diéthylaniline, que cette base appartient à la classe des monamines primaires, qui contiennent encore deux atomes d'hydrogène non substitués.

« Ce serait une lourde tâche que de passer en revue même brièvement toutes les conséquences de cette méthode. Il suffit de rappeler les idées actuellement admises par les chimistes sur la constitution moléculaire de l'eau, et d'après lesquelles l'eau est regardée, ainsi que l'ammoniaque, comme une molécule typique, mais contenant deux atomes d'hydrogène susceptibles d'être remplacés par des radicaux organiques; ces idées sont basées sur des expériences exécutées à l'aide du corps même employé par Hofmann, l'iodure d'éthyle, et par des méthodes complétement analogues à la sienne.

« Suivant ces vues, la triéthylaniline était de l'ammoniaque dans laquelle toutes les substitutions possibles de cet ordre avaient été effectuées. Cependant Hofmann la traita encore par l'iodure d'éthyle, et il obtint un résultat des plus remarquables. Une molécule d'iodure d'éthyle se combine avec une molécule d'éthylaniline et donne naissance à l'iodure d'un

(1) *Liebig's Annalen*, vol. LIII, p. 1, 1845.

groupe moléculaire qui se comporte comme le sodium ou le potassium, comme *un vrai métal organique*. Cette dénomination est justifiée par ce fait que l'iodure de tétréthylammonium lorsqu'on le traite par de l'oxyde d'argent fraîchement précipité, se décompose en donnant naissance à l'oxyde de ce *métal organique*, et que cet oxyde possède les principaux caractères de la potasse. Les recherches n'ont pas été continuées dans cette voie, mais néanmoins cette expérience est d'une importance fondamentale pour l'étude des corps élémentaires.

« Les premières recherches sur les bases phosphorées furent faites et publiées en collaboration avec M. Cahours. Elles établissaient l'existence de bases phosphorées, analogues aux ammoniaques composées. Dans trois mémoires consécutifs ces corps furent étudiés et l'on détermina les caractères qui les distinguaient de leurs analogues azotés. Ce sont ces recherches qui ont fourni le premier exemple d'une base diatomique, la triéthylphosphine, formée par l'action du bromure d'éthylène et, dans ce cas (comme dans celui des alcools diatomiques), Hofmann réussit à démontrer que la réaction se faisait en deux phases et donnait lieu d'abord à la production d'un bromure monoatomique. Le troisième de ces mémoires fit connaître une nouvelle classe de bases composées contenant à la fois de l'azote et du phosphore. Enfin, dans une série de mémoires moins approfondis, M. Hofmann a donné de l'extension au caractère typique de l'ammoniaque en examinant les dérivés de la réunion de deux et même trois molécules de cette base.

« Quant aux recherches d'Hofmann sur les matières colorantes dérivées du goudron, il suffit de faire observer qu'elles commencèrent et rendirent possible ce qui est maintenant une vaste branche d'industrie. Pour ce qui est de la rosaniline elle-même (la clef de tout le système), il établit ce fait, longtemps ignoré, que cette substance n'est nullement un composé de l'aniline, mais qu'elle est due à la combinaison de l'aniline avec la toluidine.

« Je mentionnerai, comme conclusion à cette série de découvertes, des recherches d'un très-grand intérêt et dont le résultat a été la formation des cyanures normaux (α) des hydrocarbures manoatomiques par l'action du chloroforme sur les monamines primaires ; ces cyanures, au contact de l'eau, produisent de l'acide formique et régénèrent la base qui leur a donné naissance, tandis que leurs isomères (classe B), les nitrites, dans les mêmes conditions, dégagent de l'ammoniaque et régénèrent les acides correspondants. Hofmann a aussi établi l'existence d'une nouvelle classe de cyanates (6) des mêmes hydrocarbures monoatomiques, qui, au contact de l'eau, se décomposent en ammoniaque et en les alcools correspondants, tandis que ceux de la classe (α) se résolvent dans les mêmes circonstances en acide carbonique et en monamines primaires. Tous ces travaux, on le voit, sont en relation intime avec les recherches précédentes d'Hofmann.

« Pour bien apprécier la valeur de ces résutats, il serait nécessaire d'embrasser l'immense quantité de faits expérimentaux d'où ils ont été déduits, et ces faits constituent un ensemble complet de documents relatifs à un sujet dont l'étendue n'a guère d'égale dans l'histoire de la chimie. »

Dans la même séance de la Société royale de Londres, une *Médaille royale* a été décernée à M. Crookes pour sa découverte du thallium, ses recherches sur les composés de ce métal, sa détermination de son poids atomique, et enfin pour ses travaux tout récents sur les phénomènes de répulsion produits par les rayons lumineux et caloriques.

NOTE SUR LES COMPOSÉS EXPLOSIFS

Influence de l'amorce sur le coton-poudre comprimé.

Par MM. P. Champion et H. Pellet

Dans un Mémoire (1) inséré dans les *Comptes-rendus* de l'Académie, nous avons indiqué un certain nombre d'expériences permettant d'appuyer sur des données précises la théorie de

(1) *Comptes-rendus*, n° 21, 1872.

l'influence des vibrations sur l'explosion des composés détonants. Les dernières communications de M. Abel (1) confirment pleinement cette théorie, dont il avait posé les bases dans ses travaux sur le coton-poudre et la dynamite. C'est ainsi, par exemple, qu'en interposant des corps légers, tels que du coton, entre deux charges d'un composé explosif, placées aux extrémités d'un tube, M. Abel a constaté que l'explosion à distance n'avait plus lieu; or, la présence de ces corps légers n'exerce évidemment qu'une action négligeable sur l'effet mécanique.

L analyse du Mémoire auquel nous faisons allusion nous a conduits à plusieurs observations que nous allons exposer brièvement :

1° Dans ses essais sur la transmission de l'explosion au travers de tubes, M. Abel a remarqué une diminution d'effet mécanique de la charge détonant par influence. Ce fait résulte sans doute d'un affaiblissement des vibrations transmises. Il y avait lieu de penser que le diamètre du tube influence aussi cette transmission. En effet, si on remplit de dynamite des tubes de verre de petit diamètre (4 à 5 millimètres), pour un même tassement, l'explosion s'arrête sensiblement à la même distance (2);

2° D'après le même auteur, on peut mêler des solides inertes, en proportion considérable, à la nitroglycérine liquide, comme dans le cas de la dynamite, sans que ce corps devienne moins sensible à la détonation, attendu que le mélange n'interrompt pas la continuité de la substance explosible. Nous ne saurions partager cette manière de voir, qui, d'ailleurs, est en désaccord avec l'expérience directe. En effet, une amorce suffisante pour faire détoner la nitroglycérine est sans action sur la dynamite à 70 pour 100, surtout quand cette dernière est pulvérulente, et l'amorce adoptée par M. Nobel (fulminate de mercure 0^{gr}.6) ne fait pas détoner la dynamite à 40 pour 100 de nitroglycérine, le coefficient d'absorption de la matière inerte étant 75. Dans les deux cas, l'essai doit être fait avec la même substance absorbante. Si on remplace l'absorbant par un corps cristallisé, comme l'azotate de soude, que ne retient mécaniquement la nitroglycérine qu'à la surface des cristaux, on obtient une dynamite sensible au choc et aux amorces, même pour une teneur de 25 à 30 pour 100 de nitroglycérine. D'ailleurs, dans certains cas, en employant une dynamite pulvérulente à 50 pour 100 enfermée dans une cartouche de papier mince, l'explosion d'une amorce faible a eu pour effet de disperser la dynamite et l'explosion n'était certaine qu'à la condition d'augmenter la résistance de l'enveloppe de la cartouche. La compression, en rapprochant les molécules liquides, agit dans le même sens que l'augmentation de résistance de l'enveloppe;

3° M. Abel a constaté qu'une charge suffisante de nitroglycérine, amène l'explosion du coton-poudre; il en résulte, à notre point de vue, que la nitroglycérine, à dose convenable, peut donner des vibrations isochrones avec celles du coton-poudre; nous avons reconnu que la dynamite agit de même : une cartouche de dynamite Nobel (à 75 pour 100), du poids de 120 grammes environ, au contact d'un cylindre de coton-poudre, détermine son explosion. Un tube court en fonte malléable (épaisseur 2 millimètres, diamètre 3 centimètres) brasé à une extrémité, a été rempli de dynamite (environ 100 grammes) et disposé verticalement sur un cylindre de coton. Le tube ouvert à la partie supérieure avait reçu une amorce Nobel. Au moment de l'inflammation de l'amorce, on a perçu très-distinctement deux explosions violentes : l'une provenant de la dynamite, l'autre du coton-poudre. On peut supposer, dans ce cas, que l'enveloppe résistante à eu pour effet de retarder la transmission des vibrations, comme l'a constaté M. Abel en plaçant à la suite l'une de l'autre des charges de coton-poudre séparées par une faible distance. D'après les effets de la dynamite sur le coton-poudre comprimé, il est probable qu'on pourrait faire détoner le coton, saturé d'eau, au moyen d'une charge-amorce suffisante.

4° A propos de l'emploi, fait par M. Abel, de l'eau comme véhicule pour briser des obus en

---

(1) *Comptes-rendus*, n° 17, 18, 19, 20, 1874.

(2) La dynamite que nous avons employée était pulvérulente, et renfermait environ 50 pour 100 de nitroglycérine mélangée à de la cendre de Boghead.

un grand nombre de fragments, et des applications qui peuvent en résulter, nous rappellerons qu'en nous fondant sur le principe de Pascal nous avons obtenu, en 1873, des effets remarquables, dans le brisement des canons en fonte, en plaçant à la hauteur des tourillons une charge relativement très-faible de dynamite et en remplissant d'eau la pièce (1).

5° Il paraît résulter des essais de M. Abel, que la résistance de l'enveloppe augmente l'effet des composés explosifs proprement dits, et par suite l'intensité de l'explosion; et par composés explosifs proprement dits, nous entendons des composés tels que le coton-poudre et la nitroglycérine, dans lesquels la vibration d'une partie de la charge se communique instantanément à toute la masse.

Des amorces. — Les amorces anglaises destinées à l'explosion du coton-poudre sont formées d'un tube conique en fer-blanc, dont une extrémité est insérée dans l'amorce électrique, tandis que l'autre, qui sert à l'introduction du fulminate de mercure pulvérulent (environ 1^{gr}.5), est fermée avec de la cire. Ce mode de fermeture nous a paru défectueux; de plus, l'emploi du fulminate pulvérulent entraîne des dangers sérieux, et ne permet pas le transport séparé de la capsule et de l'amorce électrique, ou de la mèche. Nous avons cherché à combler cette lacune par l'application de capsules à fulminate comprimé, analogues à celles employées par M. Nobel pour la dynamite. M. Gévelot a bien voulu nous faire préparer des tubes de laiton emboutis et chargés à 2 grammes de fulminate, pur et comprimé. Une épaisseur métallique de 2 dixièmes de millimètre suffit à faire détoner le coton-poudre sec normal (2); mais si la dessiccation n'a pas été poussée assez loin, et si le coton renferme un léger excès d'eau, la détonation n'a plus lieu. M. Abel a observé le même fait avec le fulminate pulvérulent et l'amorce ordinaire. Partant des idées que nous avons exposées sur la résistance de l'enveloppe, sans modifier le poids de la charge, nous avons fait augmenter l'épaisseur de la paroi, qui a été portée à 0^{mm}.5; dans ces conditions, l'explosion a lieu même avec du coton contenant environ 5 pour 100 d'eau (3).

La compression du fulminate de mercure, quoique pouvant ralentir dans une certaine mesure sa combustion, ne nécessite pas l'emploi d'une fermeture énergique de la capsule. Une amorce électrique de très-petit diamètre, simplement placée à la surface du fulminate, sans bourrage, détermine infailliblement l'explosion de la capsule et par suite celle du coton-poudre.

Ces amorces ont été soumises aux essais suivants :

Amorce placée au contact d'un cylindre de coton.....	=	EXPLOSION
Même essai, en mettant l'amorce à distance (5 millimètres) du coton sec.....	=	*Id.*
Amorce disposée verticalement, et en contact par la partie inférieure avec le coton-poudre.....	=	*Id.*

Au cours de ces recherches, nous avons constaté qu'un cylindre de coton sec, du poids de 250 grammes, provoque l'explosion d'un cylindre pareil, saturé d'eau et placé à une distance de 10 centimètres.

On sait que l'intensité de l'explosion varie, dans une certaine limite, pour une même charge de fulminate, avec la résistance de l'enveloppe (4). Si cette résistance est trop faible, un poids relativement considérable de fulminate de mercure (2 grammes) est impuissant à déterminer l'explosion du coton comprimé. D'un autre côté, il doit exister un certain rapport entre le

(1) Ces expériences ont été faites au Mont-Valérien, avec le concours du colonel Deléval (*Moniteur scientifique* Quesneville (janvier 1874).

(2) A 2 pour 100 d'eau.

(3) Les essais de ce genre demandent une détermination rigoureuse de la quantité d'eau; on obtient rapidement ce chiffre en soumettant pendant une heure au bain-marie, un fragment du cylindre de coton poudre sur lequel porte l'expérience.

(4) L'augmentation de résistance de l'enveloppe donne-t-elle lieu à de nouvelles vibrations, ou n'a-t-elle pour résultat que de rendre plus intenses celles qui échappent aux moyens d'investigations que nous avons employ s (flammes chantantes), c'est ce qu'il ne paraît pas possible de préciser jusqu'à présent.

poids de fulminate et la résistance de l'enveloppe. C'est ainsi qu'une amorce, formée d'un tube de laiton d'une épaisseur de 3 millimètres, fermé à vis aux deux extrémités et chargé de 5 grammes de fulminate de mercure comprimé, est sans action sur le coton-poudre. Il nous a paru utile de rechercher si la somme d'un certain nombre d'explosions simultanées, produites par des amorces faibles et incapables, isolément, de faire détoner le coton-poudre, pourrait équivaloir à l'explosion d'une amorce à coton-poudre.

On a placé dans une cavité pratiquée sur un cylindre de coton, du poids de 250 grammes, six amorces électriques faites avec l'amorce triple à dynamite de Nobel (fulminate de mercure comprimé 6 décigrammes, renfermé dans une enveloppe de cuivre rouge, épaisseur $0^{mm}.15$) et reliées en chapelet. L'explosion du coton a eu lieu comme avec l'amorce ordinaire.

Dans un second essai, on a réuni ensemble les six amorces, dont une seule mise à feu a déterminé l'explosion de toutes les autres et par suite celle du coton.

On peut donc, lorsqu'on n'a pas à sa disposition des amorces spéciales à coton-poudre, les remplacer par un certain nombre d'amorces à dynamite qu'on trouve dans le commerce.

Ce qui précède s'applique aussi, sans doute, à la dynamite. On sait que la dynamite gelée ne fait plus explosion avec les amorces ordinaires, et nous avons reconnu que dans ce cas il suffit d'augmenter la charge du fulminate et la résistance de l'amorce (1) pour assurer l'explosion.

On peut aussi, sans avoir recours à des amorces spéciales, réunir un certain nombre d'amorces ordinaires dont on forme la partie supérieure à l'aide d'une pince, et qu'on place ensuite au contact d'une seule amorce munie d'une mèche ou d'une amorce électrique, à laquelle on communique le feu.

Dans des notes précédentes, nous avons cherché à établir la relation qui existe entre les ondes sonores et les vibrations produites par l'explosion d'un corps détonant. Cette même relation s'applique à l'expérience que nous venons d'indiquer.

Soit une flamme chantante sensible, placée à une distance telle d'un piano, que la note correspondante soit sans influence sur la flamme : si on vient à frapper la note à de courts intervalles, on voit d'abord la flamme s'allonger, puis chanter, comme si la note, frappée une seule fois avait été douée d'une intensité suffisante.

On peut encore répéter le même essai avec trois flammes chantantes convenablement réglées à l'unisson. Si on dispose deux flammes au-delà de la limite à laquelle elles peuvent s'influencer, et qu'on fasse chanter l'une d'elles, l'autre reste stationnaire; mais si, en dehors de la limite d'action, on approche une deuxième flamme chantante de la première, on voit la flamme muette s'allonger et se mettre à chanter.

Dans ces expériences, la flamme muette représente le coton-poudre, tandis que les flammes chantantes jouent le rôle des amorces qui, isolément, ne peuvent déterminer la détonation d'un composé explosif.

Méthode de dosage de la vanilline.

Dans notre dernier numéro, page 61, nous avons parlé du corps (un hydrosulfite alcalin) dont se servaient les auteurs pour fixer la vanilline. Or, notre fils Georges Quesneville, après avoir lu ce Mémoire, nous a fait observer que ce ne pouvait être le réactif de Schutzenberger, connu sous ce nom, et que cette expression allait embarrasser nos lecteurs. Nous avons donc écrit à M. F. Tiemann pour avoir des éclaircissements, et il nous répond ces lignes :

« J'entends par le *sel natrium hydrosulfite* le *bisulfite* ou *sulfite acide de soude*, $\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}SO^3$, le réactif le plus général des aldéhydes. »

(1) *De la Dynamite*, par M. P. Champion, 1871.

SUR LA FORMATION

DE

L'OZONE DANS L'OXYDATION DES HUILES ESSENTIELLES

Par M. Charles Kingzett, F. C. S., etc.

TROISIÈME PARTIE (1).

OXYDATION PARTIELLE DES TERPÈNES ET DU CYMÈNE

Les parties I et II de cette recherche ont été communiquées à la *Chemical Society*, et on les trouvera dans le journal de la Société (série 2, vol. XII, p. 511 et vol. XIII, p. 210. — *Moniteur scientifique*, novembre 1875, p. 1020).

La recherche avait primitivement pour objet d'établir la nature du principe actif dont on connaissait la présence dans l'oxydation de l'essence de térébenthine.

Schœnbein, Berthelot et d'autres ont beaucoup étudié ce sujet, mais aucun de ces observateurs n'a déterminé d'une manière correcte la nature du produit formé.

Dans mes précédents articles, j'ai indiqué le fait sur lequel je base ma conclusion : c'est que, dans l'oxydation de la térébenthine par l'air atmosphérique, il y a formation d'un composé additif, qui est peut-être le peroxyde camphorique, et que ce corps, mis en contact avec l'eau, se scinde en peroxyde d'hydrogène et en acide camphorique, suivant l'équation :

$$C^{10}H^{14}O^{4} + 2H^{2}O = C^{10}H^{16}O^{4} + H^{2}O^{2}$$

La présence, en abondance, du peroxyde d'hydrogène et de l'acide camphorique a été constatée, et chacun des deux corps a été déterminé par des chiffres analytiques; mais leur dosage *relatif* n'a pas été effectué, faute d'une quantité suffisante de substance.

Entre autres résultats, j'ai donné des formules représentant la fixation de l'oxygène par d'autres huiles essentielles et montré que, dans ce cas, il y a également formation de peroxyde d'hydrogène en présence de l'eau.

Le présent article, qui, en grande partie, peut être considéré comme préliminaire, contient les résultats que j'ai obtenus en étendant la méthode expérimentale ci-dessus aux divers terpènes isomériques et polymériques, ainsi que les produits de l'oxydation partielle du cymène. Quant à la conclusion à laquelle j'ai été conduit relativement à la constitution de ces corps, je la réserve pour une phase ultérieure à ce travail, et j'aborde de suite l'exposé des démonstrations ayant trait à notre sujet.

OXYDATION, PAR L'AIR, DES TERPÈNES DE LA FORMULE $C^{10}H^{16}$

I. — *Hespéridène.*

L'échantillon soumis à l'expérience avait été obtenu, par le docteur C.-R.-A. Wright, dans le cours de ses recherches, et m'a été gracieusement offert par lui avec divers autres terpènes, etc., pour mes expériences.

100 centimètres cubes furent exposés, avec 1 équivalent d'eau, à la lumière du soleil, pendant environ trois semaines; dans cet intervalle, le terpène prit une couleur jaune, et il se forma une solution fortement acide qui contenait de l'acide acétique qu'on a pu constater par les réactifs ordinaires, et du peroxyde d'hydrogène. Celui-ci fut déterminé en dosant l'iode mis en liberté dans l'iodure de potassium, au moyen de l'hyposulfite. La quantité totale de peroxyde était de 0^{gr}.154.

Le terpène laissé à l'état de résidu, mélangé avec de l'eau douce et oxydé par un courant

(1) Voir, pour les parties I et II, *Moniteur scientifique*, novembre 1875, p. 1020.

d'air à environ 50° centigrades, se colora en rouge beaucoup plus intense et développa plusieurs quantités successives de peroxyde d'hydrogène qui furent constatées par l'analyse.

Pour terminer cette expérience, on rechercha par une série d'essais tous les acides qui pouvaient s'être formés.

La totalité du mélange fut traitée par une solution de carbonate de soude, filtrée et additionnée d'acide acétique, qui donna un précipité de goudron et une eau-mère.

a. Le *précipité* fut lavé et dissous en totalité dans l'alcool; la solution ne donna pas de précipité avec l'acétate de plomb alcoolique. On évapora la plus grande partie à siccité, et on reprit le résidu avec de l'eau et du carbonate de soude jusqu'à réaction neutre, puis on filtra. Le liquide qui passa au filtre donna de bons précipités avec le sufate de cuivre et le nitrate d'argent; ce dernier était réductible par la chaleur.

b. Les *eaux-mères* furent exactement neutralisées par de la soude caustique et précipitées à froid par le sulfate de cuivre. Le précipité, lavé et desséché à 100° centigrades, contenait 12.85 pour 100 de cuivre.

On voit, d'après cela, que, dans l'oxydation de l'hespéridène par l'air atmosphérique, il se forme du peroxyde d'hydrogène, avec production secondaire d'acide acétique et d'autres corps que je n'ai pu déterminer, parce qu'il n'y avait pas assez de matière.

Wright a montré (1) que, par l'oxydation avec l'acide nitrique, l'hespéridène donne de l'acide spérique ($C^{20}H^{26}O^{17}$).

II. — *Myristycène.*

c. Avant de soumettre à l'expérience le terpène d'huile de muscade, l'huile elle-même fut oxydée par l'air, et l'on constata qu'en présence de l'eau il se formait du peroxyde d'hydrogène, et qu'en même temps l'huile devenait jaune et visqueuse.

On employa 200 centimètres cubes environ qui donnèrent une solution qu'on ne mesura pas, mais qui, après quelque temps de repos, renferma $0^{k}.098$ H^2O^2 dans 100 centimètres cubes.

b. On opéra ensuite avec le terpène d'huile de muscade, obtenu par le traitement avec le sodium et la distillation fractionnée, et qui avait son point d'ébullition à 164° centigrades. Wright avait montré que ce corps était formé essentiellement de terpène retenant énergiquement des traces de cymène. 30 centimètres cubes, exposés au soleil avec 60 centimètres cubes d'eau, s'oxydèrent graduellement; l'huile devint jaune et épaisse, et il se forma une solution acide qui renfermait du peroxyde d'hydrogène à la dose de $0^{gr}.915$ H^2O^2 dans 100 centimètres cubes.

Il faut ajouter que cette analyse n'a été faite que plusieurs semaines après l'expérience, et que, par suite, une certaine quantité de peroxyde formé pouvait s'être décomposée de nouveau.

c. Dans l'expérience faite après celle qui précède, on opéra sur la portion dérivée de l'huile de muscade qui bout entre 173 et 175 degrés, et qui, d'après la supposition faite par Wright dans son article, doit être du cymène. 20 centimètres cubes environ, exposés pendant trente jours au soleil, avec environ 40 centimètres cubes d'eau, donnèrent une solution qui finit par devenir acide et qui contenait $0^{gr}.0114$ H^2O^2 dans 100 centimètres cubes. L'huile était devenue plus jaune et plus épaisse.

Absinthe.

On employa l'essence d'absinthe ordinaire, qui avait primitivement une couleur rougeâtre. Par l'oxydation atmosphérique et en présence de l'eau, elle donna également une huile épaisse ayant une odeur de camphre particulière, et une solution renfermant du peroxyde d'hydrogène.

---

(1) *Chemical Society Journal*, série 2, t. XI, p. 549.

Bien que ce peroxyde ne fût déterminé qu'une fois, après l'exécution de l'expérience, cependant, en jugeant d'après des essais comparatifs, il faut admettre que beaucoup de peroxyde s'est décomposé pendant le repos.

Enfin, 100 centimètres cubes de la solution aqueuse ne prirent que quelques centimètres cubes de solution d'hyposulfite; mais il faut considérer comme imaginaire que Wright (1) aurait montré que l'absinthe consiste *principalement* en un corps oxygéné, $C^{10}H^{16}O$, bien qu'il contienne un peu de terpène.

Citronnelle.

L'essence ne dégagea point de peroxyde d'hydrogène, même après une exposition continue de plusieurs semaines, résultat auquel je m'étais attendu, sachant que Wright avait trouvé que cette essence était formée d'un corps oxygéné $C^{10}H^{18}O$ et dépourvu de terpène libre.

Ylang-Ylang.

Un échantillon de ce parfum essentiel m'a été gracieusement offert par M. C-H. Pieke, qui faisait aussi des expériences sur cette matière.

Ne sachant pas quelle était sa constitution, j'exposai la substance avec de l'eau, à l'air et au soleil, pendant un temps prolongé; il ne se forma point de peroxyde d'hydrogène.

Dans la suite, j'ai connu sa constitution par un article de M. H. Gill (2), qui lui attribue un poids spécifique de 0.980 à 15° centigrades et une température d'ébullition de 160 à 300 degrés; M. Gill n'y trouva pas de terpène, mais il y découvrit de l'acide benzoïque. Les mêmes résultats ont été obtenus par M. Pieke.

L'absence de terpène dans cette huile s'accorde avec la non-production du peroxyde d'hydrogène par oxydation atmosphérique.

Enfin, en ce qui concerne cette partie de mon sujet, j'ajouterai seulement que les essences de carvi, de bergamote, de genièvre, de cubèbe, de citron et de camomille, absorbent également l'oxygène de l'air et forment, en présence de l'eau, du peroxyde d'hydrogène; mais je ne dirai pas jusqu'à quel point on peut compter sur ce résultat de l'oxydation des terpènes essentiels; car, s'ils étaient mélangés avec de la térébenthine (pratique qui n'est pas rare parmi les droguistes), cela détruirait les conclusions qu'il y aurait à en tirer.

OXYDATION, PAR L'AIR, DES CORPS DE LA FORMULE $C^{15}H^{24}$

Terpène d'ail.

Le professeur A. H. Church (3) a montré que l'essence d'ail anglaise contient un terpène du même nom de la formule $C^{15}H^{24}$. Cette formule est justifiée par la densité de vapeur de ce corps, qui est de 7,05 (ou 102, si H = 1) par son point d'ébullition situé à 253°.9 (après cohobation sur du sodium métallique et redistillation), ainsi que par son poids spécifique 0.905.

C'est avec une portion du terpène isolé par Church qu'a été exécutée l'expérience suivante : 20 centimètres cubes, exposés avec un double volume d'eau, à l'air et au soleil pendant plusieurs semaines, *ne donnèrent pas de trace de peroxyde d'hydrogène*; la substance ne subit aucune altération apparente, si ce n'est qu'elle avait pris une légère coloration jaune. La solution aqueuse était examinée tous les jours au point de vue du peroxyde d'hydrogène.

Patchouli.

J'ai expérimenté sur un échantillon de patchouli qu'on m'avait présenté comme ayant été soumis à l'action d'un courant d'air jusqu'à ce qu'il se transformât en un corps épais, rougeâtre, transparent et possédant une odeur particulière rappelant celle du camphre. Ce corps ne donna point de peroxyde d'hydrogène avec l'eau par une exposition, soit intermittente, soit continue, à l'air et aux rayons du soleil.

---

(1) *Chemical Society Journal*, vol. XII, p. 317.
(2) *Year-Book of Pharmacy*, 1874.
(3) *Chemical Society Journal*, série 2, vol. XIII, p. 113).

OXYDATION DE CYMÈNES DE PROVENANCES DIVERSES

a. Le cymène examiné en premier lieu provenait du camphre par l'action du chlorure de zinc. J'ai montré, dans la partie II de cette étude, que 7 centimètres cubes de ce produit absorbent 52 centimètres cubes d'oxygène, en dix-huit jours, et qu'il se produit alors du peroxyde d'hydrogène.

Cette observation fut confirmée par une nouvelle quantité de substance qui, exposée à l'air et au soleil, fournit une solution étendue de H^2O^2.

b. Le cymène sur lequel on opéra ensuite me fut gracieusement offert par le docteur C.-R.-A. Wright, que je désire remercier pour son obligeance. Il provenait de l'essence de cajeput bibromée et bouillait entre 176 et 177 degrés.

60 centimètres cubes, exposés à l'air et au soleil avec 2 ou 3 volumes d'eau, donnèrent une solution aqueuse acide qui, au bout de trois semaines, renfermait $0^{gr}.196$ H^2O^2 dans 100 centimètres cubes.

Ici on fut conduit à rechercher un acide toluique, par des considérations que j'indiquerai à une autre occasion.

La solution aqueuse exigea de 30 à 40 gouttes de solution sodique pour neutraliser son acide libre, et la liqueur qu'on obtint ainsi était d'une couleur brune et donnait avec l'acide chlorhydrique un précipité qui semblait un peu cristallin, en partie blanc et visqueux.

Les eaux-mères furent décantées et le précipité redissous dans de la soude et précipité de nouveau par l'acide chlorhydrique, et le mélange fut soumis à la distillation. On put démontrer, dans la liqueur distillée, la présence d'un acide ayant les caractères de l'acide paratoluique.

Le cymène résultant de l'expérience d'oxydation qu'on vient de décrire fut ensuite oxydé lui-même par un courant d'air, en présence de l'eau et à 40° centigrades environ, ce qui fournit encore du peroxyde en quantité faible, mais appréciable cependant. Finalement, le mélange total fut traité par la potasse, agité et séparé par le filtre du résidu formé par une huile brune.

Le liquide filtré fut concentré par évaporation et traité par l'acide chlorhydrique en léger excès; on obtint ainsi une quantité considérable de masses cristallines (aiguilles). Celles-ci furent isolées, lavées à l'eau froide et dissoutes (facilement) dans l'alcool; la solution alcoolique fut additionnée d'ammoniaque; l'excès d'alcali et l'alcool furent chassés par la chaleur.

La solution filtrée, mais encore légèrement colorée, avait les caractères d'un acide toluique. Avec le sulfate de cuivre, elle donna un précipité volumineux soluble dans l'ammoniaque. Le nitrate d'argent y produisait un précipité blanc soluble dans l'eau bouillante et s'en séparant de nouveau par le refroidissement.

c. L'expérience précédente fut répétée sur un troisième spécimen de cymène; les résultats furent semblables; mais, dans aucun cas, on ne put pousser plus loin l'analyse, par suite de la quantité insuffisante de matière.

Ainsi donc, je viens de montrer que, dans l'oxydation partielle des terpènes, représentés par la formule $C^{10}H^{16}$, du peroxyde d'hydrogène se forme toujours, tandis que, avec les corps de la formule $C^{15}H^{24}$ que j'ai examinés, ce peroxyde ne se produisait point. Ceci semble indiquer que, dans les terpènes $C^{15}H^{24}$, le carbone existe dans un état allotropique, état qui ne paraît pas être difficile à produire.

Je n'ai pas encore examiné les corps de la formule $C^{20}H^{32}$. S'il venait à être prouvé que tous les composés représentés par $C^{15}H^{24}$ et $C^{20}H^{32}$ ne donnent pas de peroxyde d'hydrogène par l'oxydation partielle, ce serait là un diagnostic des plus importants et des plus intéressants. Le fait que le cymène forme du peroxyde d'hydrogène dans ces conditions est une nouvelle preuve que ce corps est le noyau des terpènes, ce qui établit un nouveau lien entre ces terpènes et les autres séries benzoïques.

Wright, Paterno, Fittica et autres ont prouvé, par leurs recherches, l'identité des cymènes de toute origine, et il y a eu des tentatives de transformer le cymène en térébenthine. Ainsi,

Guareschi essaya de réaliser cette transformation au moyen de l'hydrogène naissant (1), et, bien qu'il n'y ait pas réussi, on ne peut douter qu'on y arrivera avant qu'il ne s'écoule beaucoup de temps.

Le terpène étant du bihydrure de cymène, et le cymène, comme l'a prouvé Fittica (2), étant du propylméthylbenzène normal, dans lequel le propyle occupe la position *para*, si l'on exprime le cymène par $C^6H^4(CH^3)(C^3H^7)$, son oxydation par l'air pourra peut-être se représenter par l'équation suivante :

$$C^6H^4(CH^3)(C^3H^7) + O^6 = C^6H^4(CH^3)CO(OH) + CH^3.CO.(OH) + H^2O^2$$

On obtient ainsi de l'acide toluique et acétique et du peroxyde d'hydrogène, tandis que, si l'on emploie un oxydant plus énergique, l'acide toluique devient de l'acide téréphtalique et il ne se produit pas de peroxyde hydrique.

Ces résultats soulèvent des questions de la plus grande importance relativement à la constitution de ces hydrocarbures. J'espère que dans un moment ultérieur il me sera possible de poursuivre ces recherches et de mettre en œuvre certaines vues que les faits précédents suggèrent à mon esprit.

En terminant, je voudrais indiquer en quelques mots les idées de M. Berthelot concernant l'emploi d'oxydants faibles dans l'étude de la composition des carbures d'hydrogène. Ces idées ne sont point particulières à ce savant; beaucoup d'autres chimistes les ont émises, et, à vrai dire, j'ai commencé mes recherches sur l'essence de térébenthine avec une conviction quelque peu analogue.

Dans l'oxydation partielle des hydrocarbures, il regarde ceux-ci comme formés par autant de groupes d'atomes dont chacun représente un point duquel un effet d'oxydation peut partir. Ainsi, dans le cas de l'amylène, M. Berthelot considère la formation de l'acide valérique non comme une étape dans la formation des acides plus oxygénés, mais comme le produit de l'un des cinq groupes de carbone dont est composé l'amylène.

J'ai le plaisir de reconnaître ici le concours aimable que m'a prêté M. E.-L. Cleaver dans le courant de ces recherches.

On me pardonnera si je m'arrête un instant sur la transformation du terpène en térébène sous l'influence de l'acide sulfurique. Le terpène, ayant pour formule $C^{10}H^{16}$, est un terme de la série C^nH^{2n-4}, et donne, comme nous l'avons vu, du peroxyde d'hydrogène lorsqu'il est oxydé dans certaines circonstances. Le térébène cependant est représenté par la formule $C^{20}H^{32}$ qui n'est plus de la série ci-dessus, mais qui appartient à une série C^nH^{2n-8}. Je viens dire à ce sujet que je crois, *à priori*, que le térébène ne donnera pas de peroxyde d'hydrogène lorsqu'il sera oxydé de la manière que j'ai décrite; et, si cela vient à se confirmer, je soutiendrai la conclusion qu'il faut tirer de sa formule, c'est-à-dire que le carbone y existe dans un état allotropique.

COMPTES-RENDUS DES PROGRÈS CHIMIQUES

Par M. Alfred Naquet

Sur la formation du sucre dans les fruits.

Par M. M. Mercadante.

Les recherches de MM. Berhardt, Cahours, Fremy, Ducaisne et Chatin, démontrent que les fruits, de l'origine de leur formation à leur maturité, passent par trois périodes qui correspondent à des réactions chimiques déterminées.

Dans la première période, ils se comportent comme les feuilles, comme elles décomposent l'anhydride carbonique et émettent de l'oxygène sous l'influence des rayons solaires.

---

(1) *Chemical Society Journal*, série 2, vol. XII, p. 684.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 323-325.

Dans la seconde période, au contraire, ils absorbent de l'oxygène et dégagent de l'anhydride carbonique.

Dans la troisième période, enfin, le sucre qu'ils contiennent subit la fermentation alcoolique.

Quoique des recherches variées aient été faites par beaucoup de chimistes pour déterminer l'origine du sucre, il restait encore à en étudier la formation ; il restait à déterminer si ce principe immédiat arrive tout formé dans les fruits ou s'il y prend naissance aux dépens de quelque autre principe préexistant.

M. Mercadante, voulant aborder cette intéressante question, a fait porter ses expériences sur divers fruits appartenant à la famille des Aurantiacées, ainsi que sur des poires et des prunes. Ce sont les résultats obtenus sur ces derniers fruits qu'il vient de publier.

Le 20 mai, M. Mercadante commença à déterminer le degré d'acidité des prunes vertes et la proportion de sucre, et de nombreuses déterminations lui prouvèrent que l'acidité et la proportion de sucre vont en augmentant d'une manière assez sensible. Il fit ensuite l'analyse des branches auxquelles les fruits étaient fixés et il reconnut qu'elles renfermaient seulement de l'acide malique, des substances pectiques et des substances gommeuses. Les fruits étaient dans leur première période : ils se comportaient comme les feuilles par rapport à l'air ambiant ; ils absorbaient pendant le jour l'anhydride carbonique et dégageaient de l'oxygène.

M. Mercadante continua ses analyses avec persévérance jusqu'au moment où les fruits, passant à leur seconde période, commencèrent à émettre de l'anhydride carbonique pendant le jour. Il remarqua que ce moment coïncidait avec leur maximum d'acidité. 100 grammes de pulpe renfermaient alors 2.76 d'acide malique.

Le sucre qui s'était produit provenait de l'action prolongée de l'acide malique sur les substances gommeuses.

Ces substances, qui s'élevaient au début à 6.21 pour 100 de pulpe, n'atteignaient plus dans la seconde période que le chiffre de 3.34, chiffre qui se maintint ensuite constant à ce point que, le 8 juillet, 100 parties de pulpe renfermaient encore 3.27 de gomme. La transformation de cette gomme en sucre avait alors à peu près complétement cessé parce que l'acidité avait presque complétement disparu.

Les matières tanniques se décomposent aussi au début de la maturation, et M. Mercadante a attendu que cette décomposition fût complète pour commencer une série d'analyses dont voici les résultats.

Juin.	Sucre.	Acide malique.
20	16gr.52	2gr.76
24	16gr.64	2gr.46
30	16gr.78	2gr.16
Juillet.		
4	17gr.048	1gr.57
12	17gr.38	0gr.82

Ces analyses montrent que, pendant la seconde période de formation, l'acidité diminue considérablement dans les fruits, l'acide malique se convertissant en sucre. Ces résultats, il est vrai, ne sont point aussi exacts qu'on pourrait le désirer ; mais les défauts de concordance sont dus à l'eau que les fruits absorbent et perdent par évaporation, ce qui empêche la proportion du sucre et de l'acide malique de demeurer constante.

Pendant la période de la maturation, le sucre augmente dans les fruits, par suite de la transformation en cette substance des acides qu'ils contiennent. A ce moment, pendant lequel l'acidité va en diminuant, c'est aux dépens de l'acide seul que le sucre prend naissance.

Bien que les réactions qui se produisent sous l'influence de la végétation soient très-compliquées et difficiles à mettre en équation, M. Mercadante essaie d'exprimer par des équations la transformation en sucre de l'acide tartrique et de l'acide malique. Voici, sous toutes réserves, les équations qu'il propose :

$$6\,\underbrace{\begin{cases} CO.OH \\ HC \\ HC \\ CO.OH \end{cases}}_{\text{Acide tartrique.}} + \underbrace{3O^2}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{6H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{12CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{2C^6H^{12}O^6}_{\text{Glucose.}}$$

$$6\,\underbrace{\begin{cases} COOH \\ HC \\ CH^2 \\ COOH \end{cases}}_{\text{Acide malique.}} + \underbrace{6O^2}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{12CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{6H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{2C^6H^{12}O^6}_{\text{Glucose.}}$$

M. Mercadante fait remarquer que les équations rendent compte de la formation d'anhydride carbonique que les fruits dégagent pendant la seconde période. Pour vérifier ses vues, ce chimiste a déterminé, en même temps que le sucre et l'acide malique, la relation qui existe entre l'acide carbonique dégagé dans un temps donné, le sucre formé et l'acide malique décomposé.

6 prunes étant cueillies sur une branche qui en portait 24, M. Mercadante y détermina l'acidité et le sucre ; en même temps, il fit pénétrer les 18 autres dans la tubulure centrale d'un ballon à trois tubulures. Par l'une des deux tubulures demeurées libres du ballon entrait dans l'appareil un courant d'air parfaitement privé d'humidité et d'acide carbonique, courant d'air qui sortait par la troisième tubulure et traversait en sortant des tubes à chlorure de calcium et à potasse destinés à absorber la vapeur d'eau et l'acide carbonique émis par les fruits et transportés par le courant d'air. La tubulure centrale dut être mastiquée suivant une méthode déjà décrite par Berhardt, sans quoi l'acide carbonique s'en échappait.

Au point de maturation où les fruits étaient parvenus, M. Mercadante considéra la proportion d'acide carbonique qu'ils renfermaient comme constante avant et après l'expérience ; il dut aussi considérer comme étant approximativement égales les quantités d'eau que les prunes avaient absorbées pendant la durée de l'expérience et celles qu'elles avaient cédées au courant d'air sec.

L'expérience ayant duré six jours, on obtint $1^{gr}.05$ d'acide carbonique correspondant, d'après l'équation donnée plus haut, à la transformation en sucre de $1^{gr}.60$ d'acide malique, en admettant que la totalité du gaz carbonique provînt de la transformation de l'acide malique.

D'autre part, la pulpe des 6 prunes récoltées avant l'expérience pesait $46^{gr}.25$ et renfermait $1^{gr}.036$ d'acide malique et $8^{gr}.23$ de sucre.

Après l'expérience, la pulpe des 18 prunes restantes pesait $142^{gr}.72$ et renfermait $1^{gr}.550$ d'acide malique et $25^{gr}.72$ de sucre.

Ces données expérimentales ont une très-grande importance, parce qu'elles démontrent une relation entre l'acide carbonique dégagé, le sucre formé et l'acide malique disparu, relation sinon complétement conforme à ce qu'exige la théorie, du moins très-rapprochée. En effet, en ramenant les résultats précédents à 100 grammes de pulpe, on obtient

	Prunes avant l'expérience.	Prunes après l'expérience.
Acide malique.....	2.24	1.09
Sucre.....	17.79	18.20

La pulpe avait donc perdu 1.15 pour 100 d'acide malique pendant l'expérience et gagné

0.235 de sucre, ou, en rapportant ces chiffres aux 142gr.72 de pulpe sur lesquels on a expérimenté, la pulpe a perdu 1.64 d'acide malique et a gagné 0.335 de sucre.

La théorie exigerait pour une telle transformation 1gr.07 d'anhydride carbonique et l'expérience a fourni 1gr.05.

M. Mercadante attribue le déficit de 2 centigrammes d'acide carbonique à une absorption d'eau par les prunes pendant la durée de l'expérience.

Ce chimiste n'a pas pu pousser plus loin son travail, parce que les prunes étant entrées dans leur troisième période, le sucre y diminuait au lieu de continuer d'y augmenter. Il ne donne pas les résultats de quelques autres expériences dans lesquels il obtint des chiffres qui ne concordaient pas avec les précédents. Il y avait en effet des causes d'erreurs qu'il a su reconnaître et qui étaient cause de ce défaut de concordance.

Une de ces causes d'erreurs avait été l'emploi de fruits qui appartenaient bien au même arbre, mais qui n'appartenaient pas à la même branche. Toutes les fois, en effet, qu'on a opéré avec des fruits également exposés à l'action des rayons solaires et appartenant à la même branche, les résultats ont été intéressants.

A la suite de cette observation, M. Mercadante a fait quelques expériences dont il s'engage à publier sous peu les résultats, et qui, dit-il, prouvent l'indépendance de chaque branche et de chaque bourgeon dans la nutrition végétale.

Dans les fruits de la famille des Aurantiacées, l'acide citrique ne subit aucune transformation. « Toutes les expériences ont démontré jusqu'à l'évidence, — dit M. Mercadante, — que l'acide malique se décompose seul. » Ce chimiste se réserve d'en donner la preuve dans une prochaine communication.

En rendant compte du travail de M. Mercadante, nous avons fait des réserves, à cause de la complication des phénomènes chimiques sur lesquels il s'est efforcé de faire la lumière. Nous n'oserions pas, en effet, tirer des faits que nous venons de passer en revue une conclusion définitive.

Toutefois, ces faits nous ont paru trop intéressants pour être passés sous silence. Ils jettent un jour nouveau sur une question très-obscure que, nous l'espérons, leur auteur finira par éclairer complétement.

(*Gazetta chimica italiana*, t. V, p. 125.)

Du principe de la porosité des corps à la surface terrestre comme base de la chimie agraire.

Par M. Giordano.

M. Giordano part de ce double fait connu :

1° Que les êtres organisés n'assimilent pas l'azote gazeux ; que ce corps est absorbé par les plantes à l'état de combinaison avec d'autres éléments, — plus particulièrement à l'état d'azotates ou de sels ammoniacaux, — et que les animaux empruntent l'azote des plantes directement s'ils sont herbivores, indirectement, en se nourrissant d'autres animaux s'ils sont carnivores ;

2° Que la quantité d'azote renfermée dans la totalité des plantes qu'on récolte dans un champ donné dépasse de beaucoup celui que contenait le champ, que renfermait l'engrais et qui se trouvait dans l'air atmosphérique avec lequel des végétaux se sont trouvés en contact.

Si donc les plantes n'absorbent pas l'azote gazeux et si, d'autre part, l'azote combiné avec lequel elles se trouvent en contact est inférieur en quantité à celui qu'elles fixent, d'où peut venir cet excès d'azote que l'expérience constate? Tel est le problème que se pose M. Giordano.

Pour le résoudre, ce chimiste fait appel à toutes nos connaissances relatives à l'influence que les corps poreux exercent sur les gaz en les absorbant et en les rendant ainsi plus aptes à entrer en combinaison.

Après avoir ainsi passé en revue tous ces faits bien connus, le chimiste italien essaye un

rapprochement entre la terre et les corps poreux que nous mettons en œuvre dans nos laboratoires.

« Les pores de la terre, dit-il, sont donc de vrais centres d'action chimique. Et, cela étant, il est facile de comprendre combien grand, combien immense même, est le nombre des réactions chimiques et des corps qui, à chaque instant, se forment à la surface de la terre, et nous n'avons plus lieu d'être surpris si les plantes, dont le nombre est incalculable, trouvent toujours dans le sol l'alimentation qui leur est nécessaire et particulièrement les azotates alcalins, les sels ammoniacaux et les autres corps semblables de nature azotée. S'il n'en était point ainsi, le règne végétal mourrait bientôt d'inanition. »

M. Giordano ne pousse point cependant sa théorie jusqu'à prétendre qu'on peut cesser d'engraisser la terre. Nos populations condensées exigent en effet que, par le moyen des engrais artificiels, on augmente la production de la terre. Mais à l'état de nature, lorsque l'excès de production n'est pas nécessaire, les plantes trouvent dans la terre un engrais naturel qui leur suffit et qui, d'après le chimiste de Turin, se formerait surtout sous l'influence des couches superficielles du sol agissant comme corps poreux.

« Ce fait, dit-il, qu'on fertilise les champs avant de les ensemencer en les laissant le plus longtemps possible au contact de l'air après les avoir fortement remués pour qu'ils offrent à l'air atmosphérique la plus grande surface, et cela surtout pendant les mois d'été, ce fait s'explique si l'on réfléchit qu'un plus grand nombre de pores terrestres attirent une plus grande quantité de matière gazeuse de l'atmosphère, ce qui rend la terre poreuse toujours plus fertile que la terre compacte. »

M. Giordano cherche ensuite à s'expliquer comment les corps inorganiques peuvent absorber les gaz, les condenser, les élaborer, et les emaner tout comme les corps organisés.

Cette explication ne lui paraît présenter aucune difficulté, si l'on veut considérer que l'électricité est la cause principale du mouvement moléculaire des corps et de toute action chimique ; que, sans électricité, il n'y aurait plus entre les molécules ni action ni réaction ; qu'aucune combinaison chimique ne serait plus possible et que, par conséquent, la multiplicité et la diversité des substances que nous offre la nature seraient impossibles elles-mêmes.

« On sait, du reste, ajoute-t-il, que la molécule d'ozone n'est rien autre qu'un composé de plusieurs atomes d'oxygène réunis entre eux suivant un mode particulier OO . O ; on sait, de plus, que cette disposition atomique de l'oxygène se produit par la neutralisation réciproque des deux électricités, et que les appareils de Babo, de Siemens, de Poillot, etc., pour obtenir l'ozone, sont fondés sur ce principe. Dans les prés, l'ozone abonde plus que dans les lieux où il n'y a pas d'herbes, parce que de chaque filament d'herbe sort un courant d'électricité négative qui tend à neutraliser l'électricité positive de l'atmosphère. De même les herbes sont plus chargées de rosée que les corps voisins de forme plane et polie, parce que la neutralisation des électricités et la porosité des corps solides facilitent la condensation des vapeurs aqueuses.

« L'humidité de l'air facilite la formation de l'ozone parce qu'elle facilite la neutralisation des deux électricités de nature contraire. L'ozone abonde également dans les lieux élevés plus que dans les lieux bas, par la raison que la même neutralisation des électricités opposées est d'autant plus facile que la pression atmosphérique est moindre. »

M. Giordano examine ensuite une difficulté que sa théorie présente : Döbereiner a remarqué que l'éponge de platine, en absorbant l'oxygène, l'ozonise. Où est ici la neutralisation des électricités qui doit présider à la formation de l'ozone?

Cette difficulté ne l'embarrasse point. Les lois restent les mêmes, qu'il s'agisse d'infiniment petits ou d'infiniment grands. Entre les pores d'un corps, les mêmes phénomènes doivent se produire qui se produisent entre l'atmosphère et la croûte terrestre, des différences de degré pouvant exister, mais jamais des différences essentielles. Si donc la croûte terrestre émet continuellement de l'électricité négative qui vient neutraliser l'électricité positive de l'atmosphère, le même phénomène se produit entre les molécules des corps solides et la couche gazeuse qui les entoure.

M. Giordano reconnaît qu'on pourra lui objecter que c'est là une simple hypothèse, les expériences relatives aux corps poreux laissant encore beaucoup à désirer. « Mais, alors même que cela serait, dit-il, ce serait encore une hypothèse fondée sur des lois physiques invaria-

bles, une hypothèse plus rapprochée que toute autre de la réalité, une hypothèse qui éclaire le phénomène jusqu'ici inexpliqué de la propriété que possèdent les corps poreux de condenser les gaz et de faciliter les réactions chimiques, une hypothèse qui fait enfin le jour sur les actions dites *de présence*, qui, elles aussi, sont demeurées un mystère pour le chimiste, mystère qu'on ne peut pénétrer qu'en s'appuyant sur l'action électrique. »

M. Giordano termine en formulant l'espoir que le principe de la porosité des corps, lorsqu'il sera bien reconnu et interprété, servira de base à beaucoup d'industries et permettra d'obtenir des produits chimiques, et notamment des engrais artificiels, à bon marché, vu l'immense quantité de matière première que l'atmosphère renferme et qui est à la disposition de tous, sans qu'on ait à craindre d'en voir jamais la source s'épuiser.

Telle est, en résumé, la communication dont M. Giordano nous a demandé de faire un extrait dans le *Moniteur scientifique.*

Nous nous sommes rendu avec plaisir aux désirs de M. Giordano ; mais notre confrère nous pardonnera certainement de ne pouvoir, en le faisant, dépouiller notre rôle de critique scientifique.

Nous avons vainement cherché dans tout ce travail ce qu'il y avait de neuf, quelles idées vraiment fécondes s'y trouvaient et sur quelles expériences elles étaient appuyées. Nous n'avons rien trouvé.

M. Giordano a enfoncé beaucoup de portes ouvertes. Il nous a enseigné une foule de faits relatifs à la porosité des corps que nous savions depuis longtemps, que l'on trouve dans tous les livres élémentaires.

Il nous a appris que l'ozone est de l'oxygène électrisé, que plus on multiplie les surfaces, plus aussi on facilite les réactions chimiques ; que l'azote et l'oxygène atmosphériques, en agissant l'un sur l'autre sous l'influence de l'électricité, forment avec les matières solides contenues dans le sol des azotates qui servent ensuite à l'alimentation des végétaux.

Enfin il a émis l'espoir, — comme chose nouvelle, — qu'on pourrait peut-être un jour refaire ce qui a été fait pendant si longtemps dans les nitrières artificielles : utiliser dans l'industrie les réactions naturelles qui se produisent sous nos yeux à la surface du sol.

Il est vrai que M. Giordano a agrémenté cela de toute une théorie relative à la neutralisation des électricités de nom contraire, soit à la surface du sol, soit dans l'intérieur des molécules.

Dans cette théorie même, il y a bien des points que nous pourrions relever. Par exemple, lorsque M. Giordano attribue à la moindre pression atmosphérique l'abondance de l'ozone plus grande dans les lieux élevés que dans les lieux bas, si l'ozone abonde dans les lieux élevés, n'est-ce pas plutôt parce que, étant à l'abri des substances organiques ou minérales qui l'absorbent et le font disparaître, il a le temps de s'y accumuler.

Mais à quoi bon discuter les considérations théoriques. Lorsqu'une hypothèse est vérifiable par l'expérience ; lorsque, ne l'étant pas, elle coordonne les faits connus et peut servir de guide à l'esprit pour découvrir des faits nouveaux, elle est utile. Mais lorsque c'est une simple supposition destinée à satisfaire les esprits faciles, lorsque c'est simplement un mot mis à la place d'un fait, elle doit être rejetée du domaine de la science. Les considérations théoriques de M. Giordano nous paraissent être de cet ordre.

Action du chlorure d'acétyle sur l'acide santonique et sur la santonine.

Par M. Fausto Sestini.

Dans l'espoir de découvrir quelque fait qui pût servir à définir la constitution chimique de la santonine et de l'acide santonique, M. Fausto Sestini a étudié les effets que produit sur ces deux substances le chlorure d'acétyle.

Une certaine quantité d'acide santonique a été chauffée au bain-marie, dans un appareil à reflux, pendant six heures, avec 10 fois son poids environ de chlorure d'acétyle ; après quoi, le produit a été distillé. Le résidu contenu dans le ballon était liquide, dense et fumant. On

a fait passer à travers un rapide courant d'air destiné à entraîner les dernières traces de chlorure d'acétyle ; puis le tout a été abandonné au repos. Au bout de seize heures, le récipient contenait une substance blanc jaunâtre, cristallisée d'une manière confuse.

Cette matière a été lavée avec l'eau froide, puis égouttée avec soin, desséchée dans du papier buvard, enfin, épuisée par l'éther qui en a dissous une portion assez sensible. On a obtenu ainsi une substance blanche, cristallisée, presque insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther bouillants, peu soluble dans l'éther froid, très-soluble dans le chloroforme, fusible entre 139 et 140 degrés. Par l'évaporation spontanée de sa solution chloroformique, ce corps se dépose en cristaux gros et durs qui ont la forme de prismes terminés en pointe. Pour l'obtenir bien cristallisée, le mieux est de la dissoudre dans une grande quantité d'éther bouillant. Par le refroidissement, elle se dépose alors en tout petits cristaux bien formés qui étaient, les uns, des prismes à 4 faces, et les autres, des prismes à 6 faces ; tous surmontés par des pyramides à faces inégales.

Ces cristaux, comme ceux de l'acide santonique, exercent une action marquée sur la lumière polarisée.

Déjà, dans un précédent travail (1), M. Cestini avait trouvé dans ce produit de 14.68 à 14.85 pour 100 d'acétyle, et comme la formule $C^{15}H^{19}(C^2H^3O)O^4$ exige 14.05 de ce radical pour 100, il en avait conclu que le corps analysé n'était autre que l'*acide monoacétyl-santonique*. Ces vues se trouvent aujourd'hui confirmées par l'analyse élémentaire qui a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr}.305$ de matière desséchée sur l'acide sulfurique ont donné :
$0^{gr}.737$ d'anhydride carbonique et
$0^{gr}.171$ d'eau.

II. $0^{gr}.273$ de matière desséchée sur l'acide sulfurique ont donné :
$0^{gr}.670$ d'anhydride carbonique et
$0^{gr}.168$ d'eau.

Ces chiffres, traduits en centièmes, conduisent à la composition centésimale ci-dessous :

	Expérience.		Composition théorique pour $C^{15}H^{19}(C^2H^3O)O^4$.
	I	II	
Carbone.....	65.90	66.92	66.67
Hydrogène	6.23	6.83	7.19

Par l'évaporation de l'éther qui avait servi à laver l'acide acétyl-santonique, il s'est déposé une substance blanche, mamelonnée, douée d'une réaction acide non douteuse, fusible entre 126 et 128 degrés ; elle renferme 24.24 pour 100 d'acétyle.

M. Sestini en avait conclu d'abord qu'elle était constituée par le dérivé diacétylique de l'acide santonique $C^{15}H^{18}(C^2H^3O)^2O^4$, ce dernier corps renfermant théoriquement 24.71 pour 100 d'acétyle. Mais il a reconnu qu'en lavant ce corps, on lui fait perdre complétement sa réaction acide. Desséché sur l'acide sulfurique et chauffé dans un tube capillaire, il fond alors à 140 degrés et ne renferme plus que 15.14 pour 100 d'acétyle. Comme il n'est pas probable qu'un dérivé diacétylique se décomposât par la seule action de l'eau froide, M. Sestini, rejetant son interprétation première, admet aujourd'hui que l'action du chlorure acétique sur l'acide santonique ne donne naissance qu'à un seul dérivé, le dérivé monoacétylé.

L'acide acétyl-santonique, maintenu pendant deux ou trois heures dans l'eau bouillante, se transforme en acide acétique et en acide santonique. Si, au lieu d'eau, on emploie de l'alcool étendu, on n'obtient plus d'acide santonique, mais bien un dérivé éthylique fusible au-dessous de 100 degrés.

Lorsqu'on chauffe l'acide acétyl-santonique entre 180 et 200 degrés dans une petite cornue placée dans un bain d'huile, il se dégage une certaine quantité d'acide acétique que l'on peut condenser dans un récipient convenablement disposé. Le résidu brun, repris par l'alcool et

(1) *Gazetta chimica italiana*, anno, V, p. 454.

décoloré par le charbon animal, fournit une petite quantité de santonine reconnaissable à la propriété qu'elle possède de se colorer en jaune lorsqu'on la soumet à l'action de la lumière directe du soleil, et de prendre une teinte cramoisie sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse, aussi bien qu'à son point de fusion très-voisin de la température de 170 degrés. L'acide acétyl-santonique se scinde donc, sous l'influence de la chaleur, en acide acétique et en anhydride santonique (santonine) conformément à l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{15}H^{19}(C^2H^3O)O^4}_{\text{Acide acétyl-santonique.}} = \underbrace{C^2H^3O.OH}_{\text{Acide acétique.}} + \underbrace{C^{15}H^{18}O^3}_{\text{Santonine.}}$$

La santonine, traitée par le chlorure d'acétyle, en suivant la manière d'opérer décrite à propos de la préparation de l'acide acétosantonique, s'altère à peine, lorsque l'action n'a été prolongée que pendant deux heures ; elle cristallise presque intégralement par le refroidissement du liquide. Le chlorure d'acétyle cependant demeure coloré par une substance jaune qui devient rouge par les alcalis.

Si, au lieu de deux heures, on prolonge pendant cinq ou six heures l'action du chlorure d'acétyle sur la santonine, il ne cristallise plus la moindre parcelle de ce corps par le refroidissement, et, par l'évaporation du liquide, on obtient une matière jaunâtre, amorphe, d'aspect résineux, qui, chauffée au bain-marie, se colore en brun et se boursoufle en dégageant des vapeurs acides. Au contact de ce corps, l'alcool se colore en jaunâtre et laisse ensuite déposer des cristaux de santonine. La solution aqueuse de potasse caustique le dissout aussi en se colorant en rouge et donne naissance à de l'acétate et à du chlorure de potassium.

On peut conclure de là que la santonine n'a été qu'en partie altérée, mais qu'elle a perdu la faculté de cristalliser par suite de la formation de produits résineux et peut-être de quelque dérivé acétique avec lesquels elle reste mêlée.

Le dosage de l'acétyle a convaincu, du reste, M. Sestini que la matière résineuse qui s'oppose ainsi à la cristallisation de la santonine n'est point un dérivé acétique de composition définie. Il n'a jamais obtenu, en effet, de chiffres constants et correspondant à aucune formule théoriquement possible.

(*Gazetta chimica italiana*, anno V, 1875, p. 21.)

Action de la chaleur sur l'aldéhyde ordinaire.

Par M. Berthelot.

En vaporisant de l'aldéhyde dans l'hydrogène, de manière à obtenir un gaz formé de 5 volumes d'hydrogène et de 2 volumes d'aldéhyde, et en chauffant ce mélange gazeux dans une cloche courbe au rouge sombre pendant demi-heure, M. Berthelot a obtenu de l'oxyde de carbone et de l'hydrure de méthyle :

$$\underbrace{CH^3 - CO.H}_{\text{Aldéhyde.}} = \underbrace{CH^4}_{\substack{\text{Hydrure}\\ \text{de méthyle.}}} + \underbrace{CO}_{\substack{\text{Oxyde}\\ \text{de carbone.}}}$$

Un sixième avait résisté et un autre sixième avait disparu, et s'était probablement converti dans les polymères déshydratés, comme ceux que le même chimiste avait obtenus autrefois en chauffant l'aldéhyde en vases clos à 160 degrés. M. Berthelot considère cette réaction comme propre à mettre plus complétement en lumière les relations de l'oxyde de carbone et de l'aldéhyde, d'autant qu'elle s'accomplit à une température peu élevée.

(*Bulletin de la Société chimique*, t. XXIII, p. 237.)

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

61763 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

411e Livraison. MARS Année 1876

Avis aux Abonnés.

L'*Annuaire* complémentaire du *Moniteur scientifique*, publication nécessaire à nos lecteurs pour une foule de variétés scientifiques qui n'ont pas trouvé place dans notre journal, pendant le courant de l'année dernière, obtient le succès auquel nous nous attendions.

Un certain nombre d'exemplaires a été réservé à nos abonnés, et nous les prions de nous adresser leur demande promptement, avant que nous soyons forcé d'en disposer pour d'autres lecteurs, pour lesquels cet *Annuaire* a été spécialement rédigé. (Voir le précédent avis de février.)

Nous joindrons le prix de cet *Annuaire* (2 fr. 50) à la traite que nous avons l'habitude de faire sur nos abonnés en juin de chaque année. Quant à ceux qui ont déjà acquitté leur abonnement, qu'ils nous envoient un bon de 2 fr. 50 sur la poste. Dr Q.

SOMMAIRE

Pages

Avis..... 209

Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles; par M. Ad. Wurtz..... 211

Introduction. — CHAPITRE PREMIER. — Exploitation du goudron de houille en vue de la fabrication des matières premières servant dans l'industrie des couleurs artificielles.. 228

Les derniers progrès de l'industrie chimique. [Extraits du dernier rapport d'Hofmann (suite)]..... 228

Le chlore et ses combinaisons; par le docteur Ernst Mylius..... 228

Les eaux potables; par M. Ed. Frankland..... 234

Fabrication de l'acide sulfurique; par M. R. Hasenclever..... 242

Des nouveaux agents explosifs; par M. A. Nobel..... 248

Nitrosamines aromatiques, par M. O. Witt..... 261

Sur la fabrication industrielle, dans le midi de la France, de l'acide sulfurique et du chlorure de chaux; par M. A. Favre..... 270

Académie des sciences..... 276

SÉANCE DU 24 JANVIER. — De la décomposition de l'eau par le platine; par MM. H. Deville et H. Debray. — Action de l'acide sulfurique monohydraté sur les alcools; par M. Berthelot. — Nouveau cas d'*aphasie*, ou perte de la parole; par

Pages.

M. Bouillaud. — Étude des liquides volatils ; par M. R. Pictet. — De l'action du froid sur le lait et les produits qu'on en retire ; par M. E. Tisserand. — Sur la formule de la cinchonidine ; par M. L. Fleury. — M. du Moncel présente, de la part de M. E. Duchemin, de nouveaux documents sur la boussole circulaire. — Sur l'action de la chaleur dans l'aimantation ; par M. L. Favé. — M. Daubrée ajoute des faits à cette communication. — Sur une nouvelle méthode pour écrire les mouvements des vaisseaux sanguins chez l'homme ; par M. Mosso. — Influence des divers éléments des engrais sur le développement de la betterave et sur la richesse saccharine. Note de M. H. Joulie, présentée par M. Balard, etc., etc 276

Séance du 31 janvier. — Instruction pratique pour combattre le Phylloxera. — La brochure de M. Joulie sur la vigne. — Les travaux de percement du tunnel du mont Saint-Gothard ; par M. Colladon. — Sur la congélation du mercure par l'emploi du mélange de neige et d'acide chlorhydrique ; par M. G. Witz. — Sur les éléments du sucre inverti et leur présence dans les sucres commerciaux ; par M. E.-J. Maumené. — Sur les ossements fossiles trouvés par M. Capellini, etc., etc 282

Séance du 7 février. — Extrait d'un rapport sur les compas en expérience à bord du transport *l'Orne*, adressé à M. E. Duchemin par Son Excellence le ministre de la marine et des colonies. — Sur la formation des éthers ; par M. Berthelot. — Cristallisation des eaux météoriques ; par M. G. Tissandier, etc., etc 284

Le professeur Tyndall sur les germes 287

Lettre de M. Pasteur à M. Tyndall 296

Revue de Mémoires allemands ; par M. Reverdin 296

Sur les acides phosphoriques phénylés ; par MM. O. Wallach et Th. Heymer. — Sur l'oxydation de quelques substances azotées, par MM. O. Wallach et L. Claisen. — Sur l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'acide sulfobenzoïque ; par MM. L. Barlh et Senhofer. — Nouveaux dérivés de la naphtaline ; par M. C. Senhofer 296

Histoire de la fabrication du rouge turc ou d'Andrinople ; par M. T. Chateau (suite) 301

Solubilité des alcaloïdes à l'état cristallin, à l'état amorphe et à l'état naissant ; par M. Albert-B. Prescott 318

Correspondance. — Lettre de M. Delaire à *feu* M. E. Kopp 320

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Librairie Reinwald et Comp., rue des Saints-Pères, n° 15.

Bibliothèque des sciences contemporaines.

Le premier volume vient de paraître à la librairie Reinwald. Il contient la *Biologie*, par le docteur Letaurneau, et compte 566 pages avec 112 gravures sur bois intercalées dans le texte. Les deux volumes suivants contiendront la *Linguistique*, par H.-A. Hovelacque, et l'*Anthropologie*, par le docteur P. Topinard. Le prix réduit de ces volumes de la *Bibliothèque* les met à la portée de tous ceux qui s'intéressent aux progrès de l'instruction scientifique.

Librairie Gauthier-Villars, quai des Augustins, 55.

Éléments de géométrie projective ; par Luigi Cremona, directeur de l'École d'application des ingénieurs à Rome, traduits avec la collaboration de l'auteur ; par Ed. Dewulf. — Première partie. — 1 vol. in-8° de 272 pages.

Librairie Eugène Lacroix, 54, rue des Saints-Pères.

Théorie des vibrations et **Considérations sur l'électricité** ; par Frédéric Kastner. — Troisième édition. — 1 vol. in-12 de 137 pages.

PROGRÈS DE L'INDUSTRIE DES MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES

Par M. Ad. Wurtz, membre du Jury national.

(Extrait du cinquième volume des *Rapports officiels de la Commission française de l'Exposition de Vienne.*)

INTRODUCTION

Dix-sept ans se sont écoulés depuis que M. Perkin a réussi à obtenir, par des procédés industriels, la première matière colorante dérivée des carbures d'hydrogène contenus dans le goudron de houille. Deux ans plus tard, M. Verguin en découvrait une autre. La magnificence de ces produits a immédiatement fixé l'attention. La faveur dont ils ont d'abord joui, leur facile débit, leurs prix plus que rémunérateurs, ont excité parmi les fabricants et les chimistes une vive émulation : une nouvelle industrie était née et elle était viable. Que de progrès accomplis depuis les tâtonnements et les succès des premiers jours, et quelle pléiade de matières colorantes sont encore venues s'ajouter au violet Perkin et à la fuchsine, complétant cette gamme riche et variée dont l'éclat rivalise avec celui de l'arc-en-ciel! Les violets, les bleus et les verts d'aniline, le noir d'aniline, le violet Hofmann, le violet de Paris, le vert lumière, la safranine, et, dans ces derniers temps, les bleus de diphénylamine, ont fait successivement leur apparition, brillantes conquêtes qui ont été dépassées peut-être par la conquête de l'alizarine artificielle. Toutes sont dues à la science, et l'on chercherait vainement un second exemple d'un essor aussi rapide et d'un développement aussi fructueux des arts pratiques, sous l'influence du souffle vivifiant de la théorie. Ce point de vue reviendra quelquefois sous ma plume dans l'exposé que je vais faire, et où je m'attacherai à retracer brièvement les progrès qui ont été accomplis dans la fabrication des matières colorantes artificielles depuis l'Exposition universelle de 1867.

Parmi ces matières colorantes, il convient de distinguer divers groupes : les unes se rattachent à l'aniline (phénylamine), à la toluidine, à la pseudotoluidine et à leurs dérivés alcooliques, c'est-à-dire aux dérivés méthylés, éthylés et phénylés de ces bases. D'autres dérivent de la naphtylamine. Il en est qui se rattachent aux phénols. Enfin l'alizarine et la purpurine artificielles prennent une place à part : elles dérivent de l'anthracène.

La rosaniline, les violets d'Hofmann, le violet de Paris, les verts de méthylaniline, se rattachent au premier groupe, ainsi que les bleus de rosaniline (bleus de Charles Girard et Delaire) et la safranine. Les bleus de rosaniline se forment par l'action de l'aniline sur la rosaniline; ils constituent un dérivé triphénylé de cette dernière matière, et, dans la réaction qui leur donne naissance, c'est le groupe phénylique de l'aniline qui vient se substituer à l'hydrogène de la rosaniline. Depuis quelque temps, on a réussi à obtenir de belles matières colorantes bleues, en prenant pour point de départ la diphénylamine et ses dérivés alcooliques. Ainsi, la préparation des bleus a suivi en quelque sorte la même évolution que celle des violets. Pour produire ces derniers, on a commencé par éthyler la rosaniline (Hofmann) comme on la phénylait pour obtenir le bleu. Aujourd'hui on obtient les violets en oxydant la méthylaniline (Ch. Lauth), et les bleus en opérant directement sur la diphénylamine et sur ses dérivés. Le vert lumière, qui remplace le vert à l'aldéhyde, se rapproche beaucoup des violets par sa constitution, et, de fait, une matière colorante verte se produit, en même temps que le violet Hofmann, par l'action de l'iodure d'éthyle sur la rosaniline.

On prépare actuellement le vert en faisant réagir un éther méthylique, tel que le nitrate ou le chlorure, sur la base du violet. Nous indiquerons plus loin les relations de composition qui existent entre ces corps.

Quant à la safranine, bien qu'elle appartienne au groupe de matières dérivées des monamines aromatiques, elle possède une constitution différente de celle des bases précédentes, et paraît se rapprocher de la mauvéine, qui n'est autre chose que le violet Perkin.

La rosanapthylamine est une triamine qui possède sans doute une constitution analogue à celle de la rosaniline. Elle dérive de la naphtylamine, comme celle-ci dérive de l'aniline et de la toluidine. Elle est donc aualogue aux triamines phénylées.

Un autre groupe de matières colorantes artificielles se rattache aux phénols, et ici, comme dans le cas précédent, il convient d'établir quelques sous-divisions suivant la nature du phénol dont dérive la matière colorante. Le phénol ordinaire, ou acide phénique, sert toujours de matière première à la préparation de l'acide picrique, cette belle substance jaune dont l'emploi en teinture, indiqué pour la première fois par M. Guinon (1), est toujours très-répandu.

L'acide rosolique est un autre dérivé du phénol. Son emploi dans l'industrie remonte à un certain nombre d'années. Il constitue essentiellement la matière colorante connue sous le nom de *coralline jaune*, et qui, préparée à l'état de pureté, a pris le nom d'*aurine*.

La coralline rouge est l'amide rosolique. M. Jules Persoz l'a décrite autrefois sous le nom de *péonine*. L'azuline de MM. Guinon, Marnas et Bonnet, aujourd'hui remplacée par d'autres matières bleues, était l'anilide rosolique.

Enfin les combinaisons de l'acide rosolique avec les bases ont fait leur apparition sous forme de laques. Parmi ces dernières, la coralline magnésienne donne un produit d'un beau rouge.

Entre tous ces dérivés du phénol, dont la préparation à l'état de pureté était difficile ou impossible, faute de données certaines sur leur nature, la science est parvenue à établir un lien théorique qui rendra plus faciles leur étude et leurs diverses applications.

Le crésol, l'homologue supérieur du phénol, fournit un dérivé dinitré, analogue à l'acide picrique, et dont un sel alcalin est livré au commerce sous le nom d'*orange d'aniline*.

L'orcine ou oxycrésol donne, comme on sait, par l'action de l'ammoniaque, l'orcéine, qui est la base de l'orseille. Depuis que MM. Vogt et Henninger ont produit l'orcine, par synthèse, on s'applique à rendre leur procédé accessible à l'industrie, et à fabriquer ainsi de toutes pièces la matière colorante de l'orseille.

Enfin le naphtal ou phénol naphtylique a fourni une matière colorante d'un grand éclat, le jaune de Manchester ou jaune de Martius, du nom de son inventeur. Ce dernier l'a obtenu d'abord comme un dérivé de la naphtylamine. Aujourd'hui, on l'obtient directement, selon les indications de MM. Darmstædter et Wichelhaus, en faisant agir l'acide nitrique sur l'acide sulfo-conjugué du naphtol. Le jaune de Manchester est le dinitronaphtol.

Ajoutons que les phénols ou diphénols dont il vient d'être question peuvent être produits artificiellement à l'aide des hydrocarbures correspondants, à l'aide d'un procédé indiqué par MM. Wurtz, Kékulé et Dusart.

Je termine cette rapide énumération par la mention de l'alizarine et de la purpurine artificielles. Ces deux principes colorants de la garance se rattachent l'un et l'autre à l'anthraquinone, produit d'oxydation de l'anthracène. Ils constituent donc un groupe particulier. Je décrirai avec soin la préparation de l'alizarine artificielle.

Les matières premières que l'industrie emploie pour la fabrication de ces riches produits sont retirées, sans aucune exception, du goudron de houille. L'exploitation de ce produit, qui était autrefois un embarras et une cause de perte, est devenue l'objet d'une industrie puissante et la source de bénéfices importants.

Le goudron est donc une matière précieuse qu'on conserve avec soin, et qu'on soumet à une série d'opérations savamment combinées par l'obtention et la séparation des divers carbures d'hydrogène, tels que benzine, toluène, xylène, cumène, naphtaline, anthracène, pour la préparation du phénol et même celle de l'aniline, qu'on peut directement retirer du goudron.

Nous commencerons donc ce rapport par quelques indications relatives à la préparation industrielle de tous ces corps, nous attachant surtout à mentionner les nouveautés ou les perfectionnements récemment introduits dans les procédés anciens.

---

(1) Voir *Revue scientifique* de Quesneville.

L'auteur de ce rapport doit un grand nombre d'informations précieuses à M. Ch. Girard. Il le prie d'agréer ses remercîments, et souhaite vivement que ce chimiste distingué fournisse une carrière qui soit en rapport avec l'importance de ses découvertes et des services qu'il a rendus à l'industrie. (Ces dernières lignes étaient en *note* dans le rapport, nous avons cru devoir les mettre dans le texte même. — Dr Q.)

CHAPITRE PREMIER

Exploitation du goudron de houille en vue de la fabrication des matières premières servant dans l'industrie des couleurs artificielles.

§ 1er.

NATURE ET COMPOSITION DES GOUDRONS

Le goudron est un produit de condensation noir, fluide, plus ou moins épais, qui résulte de la distillation sèche de diverses matières d'origine minérale, végétale ou animale, telles que la houille, le boghead, les lignites, les schistes, la tourbe, le bois, les os. A ces matières il convient d'ajouter divers autres produits naturels ou artificiels qui donnent à la distillation sèche une quantité plus ou moins considérable de goudron, indépendamment d'autres matériaux offrant une plus grande valeur. Parmi ces produits, nous citerons diverses résines végétales, les pétroles, naphtes, asphaltes, bitumes, l'ozokérite, etc.

La composition des goudrons varie suivant la nature de la substance soumise à la distillation, et aussi suivant les procédés employés et la température atteinte. Nous ne considérerons ici que les goudrons obtenus par distillation des bois, de la tourbe, des lignites, du boghead et de la houille. Avant de traiter du goudron de houille, nous donnons ici quelques renseignements sur les produits similitaires obtenus dans ces diverses opérations.

Goudron de bois.

On obtient les goudrons de bois soit comme produits accessoires de la fabrication de l'acide pyroligneux, soit comme produit principal dans la distillation des bois de pin ou de sapin qui ont fourni la térébenthine par un traitement préalable. Le goudron obtenu par la distillation du bois diffère de celui que l'on recueille dans certains procédés de carbonisation du bois en meules. Le premier est noir, fluide, analogue par son odeur au goudron de houille. Dans la distillation du bois, le rendement en goudron est peu considérable : 100 parties de bois en donnent de 7 à 10 parties, sur 28 à 30 parties d'une eau acide renfermant de l'acide pyroligneux, de l'esprit de bois, de l'acétate de méthyle, de l'acétone, etc. Ce goudron renferme beaucoup de naphtaline. Celui qui provient de la carbonisation du bois en meules est beaucoup moins coloré, presque sirupeux. Son odeur est moins âcre. Il renferme de la paraffine.

Lorsqu'on soumet le goudron de bois à la distillation, il fournit d'abord une eau acide, puis successivement une huile plus légère et une huile plus lourde que l'eau. L'huile légère renferme, indépendamment de quelques produits oxygénés très-volatils, tels que l'esprit de bois, l'acétate de métyle, l'acétone, les principaux hydrocarbures qui existent dans le goudron de houille, savoir : la benzine, le toluène, le xylène, le mésitylène. Parmi les produits oxygénés contenus dans ces huiles, il faut signaler divers phénols et oxyphénols, dont voici l'énumération :

Phénol	C^6H^6O
Crésol	C^7H^8O
Phlorol	$C^8H^{10}O^2$
Oxyphhénol ou pyrocatéchine	$C^6H^6O^2$
Méthyloxyphénol Gaïo	$C^7H^8O^2$
Homopyrocatéchine	$C^7H^8O^2$
Dérivé méthylé de l'homopyrocatéchine	$C^8H^{10}O^2$

Le mélange de ces divers corps est connu depuis longtemps sous le nom de *créosote*. Le goudron qui les fournit est principalement obtenu par la distillation du bois de hêtre.

Le goudron de pin et de sapin est obtenu, dans certaines usines d'Allemagne et de Suisse, comme produit accessoire de la fabrication du gaz de l'éclairage, par la distillation des bois de pin et de sapin. On augmente le pouvoir éclairant de ce gaz en faisant passer les produits de la distillation, au sortir de la cornue, dans des tubes réfractaires chauffés au rouge. Les goudrons ainsi obtenus sont riches en huiles légères. La composition de ces goudrons de pin est analogue à celle des autres goudrons de bois. Fritzsche y a rencontré un carbure d'hydrogène solide, le rétène $C^{18}H^{18}$. Comme ils sont riches en toluène, on peut espérer y découvrir de l'anthracène.

On fabrique en Russie, par distillation de l'écorce de bouleau, un goudron vert qu'il est difficile de se procurer à l'état de pureté. L'huile légère qu'on obtient en le rectifiant ne paraît pas renfermer d'hydrocarbures benzéniques : elle contient un phénol particulier, auquel le cuir de Russie paraît devoir son odeur agréable.

Les goudrons de bois sont généralement employés comme enduits pour la conservation des bois. Leur production n'est pas assez abondante pour qu'on puisse en retirer les hydrocarbures qu'ils renferment.

Mentionnons, en terminant, le goudron qui résulte de la distillation des fucus et des algues desséchés et comprimés, opération qui est pratiquée par la *British Seaweed Company* à Dalmuir, près Glascow. Divers produits résultant de cette intéressante fabrication ont figuré à l'Exposition de Vienne,

Goudron de lignites.

Depuis que l'exploitation des pétroles a pris une si grande extension, l'industrie de la distillation des lignites, des schistes et surtout des tourbes, a perdu en importance. Les goudrons que l'on obtient dans ces diverses opérations offrent une composition assez semblable.

Lorsqu'on les soumet à la distillation, ils fournissent des huiles légères (photogène) en proportion relativement considérable, des huiles lourdes, et, à la fin, des huiles tenant beaucoup de paraffine en dissolution (huiles paraffineuses); le dernier produit est la paraffine. La présence de ce corps oblige à recevoir les produits dans des appareils de condensation pouvant être chauffés. En soumettant ces diverses huiles à des traitements chimiques et à des rectifications, on en extrait des produits propres à l'éclairage (photogène, huile solaire) et au graissage. Les huiles légères renferment, indépendamment des carbures benzéniques, des hydrocarbures saturés de la série grasse. La naphtaline y fait généralement défaut et est remplacée par la paraffine. C'est grâce à la présence de ce produit dans les goudrons provenant de la distillation des lignites que cette industrie a pu se maintenir florissante dans certaines localités, particulièrement dans la province de Saxe-Thuringe, entre les villes de Halle, Weissenfels et Zeitz. On y exploite des amas ou des bancs d'une lignite pulvérulente, d'un brun clair, et qui renferme jusqu'à 11 pour 100 d'hydrogène. On sépare avec soin cette lignite (*Schmierkohle* ou *Schwefelkohle*) d'un produit plus foncé (*Fenerkohle*) qui l'accompagne. Exposée à la flamme d'une bougie, elle fond comme la cire à cacheter. L'alcool en extrait une résine fusible à 70 degrés. Chauffée au rouge sombre dans des cornues de fer, cette lignite fournit près de 16 pour 100 d'un goudron peu coloré et léger, qui renferme une si forte proportion de paraffine qu'il conserve, même en été, une consistance butyreuse. La production de ce goudron, en 1871, dans les diverses usines de la province, s'est élevée à 704,349 quintaux. Le docteur B. Hübner a notablement amélioré l'exploitation de ce goudron en réduisant le nombre des rectifications et en distillant sur de la chaux le goudron préalablement traité par l'acide sulfurique. Les produits de cette belle industrie, photogène, huile solaire, huile paraffinée et paraffine, figuraient à l'Exposition de Vienne.

La paraffine obtenue présente, suivant son degré de pureté, des qualités différentes. L'une est dure, fusible, de 45 à 60 degrés. Elle sert à la fabrication des bougies. L'autre est molle et très-fusible (32 à 45 degrés); on l'emploie dans la fabrication des allumettes, et aussi pour la mélanger à la cire et à l'acide stéarique; dont elle empêche la cristallisation.

Goudron de boghead.

La distillation du boghead s'effectue toujours sur une grande échelle en Angleterre, par les soins d'une puissante Compagnie qui a pris le nom du créateur de cette industrie : *Young's Paraffin, Light and mineral Oil Company.* On exploite le schiste bitumineux connu sous le nom de *boghead*, soit en vue de la préparation d'un gaz très-éclairant, soit pour obtenir des goudrons propres à la fabrication des huiles d'éclairage. Dans le second cas, la distillation doit être effectuée à une température de beaucoup inférieure à celle qui sert pour la production du gaz (400 à 450 degrés), on se sert fréquemment, pour opérer cette distillation, de cornues chauffées dans un bain de plomb fondu ; on peut aussi distiller le boghead dans un courant de vapeur d'eau surchauffée. On augmente ainsi le rendement en huiles légères et l'on en améliore la qualité. Le résidu de la distillation, composé de charbon et de matières minérales, possède des propriétés désinfectantes et absorbantes qui le font rechercher comme succédané du charbon animal.

Le goudron de boghead renferme une proportion notable d'huiles légères propres à l'éclairage; mais les traitements qu'on est obligé de faire subir aux huiles brutes, et qui sont analogues à ceux que nous décrirons plus loin, à propos du goudron de houille, diminuent notablement le rendement; 100 parties de boghead fournissent environ 40 parties de goudron et 12 kilogrammes d'huiles légères propres à l'éclairage. Pour porter ce rendement à 18 pour 100, on soumet les huiles brutes à un traitement préalable à l'acide sulfurique, puis à la chaux hydratée, et on rectifie ensuite.

Les huiles légères de boghead renferment un grand nombre d'hydrocarbures appartenant à diverses séries. On y rencontre les hydrocarbures homologues de l'éthylène, des hydrures de la série C^nH^{2n+2} et des carbures benzéniques. On utilise ces huiles légères pour l'éclairage ou pour l'extraction de la benzine par les procédés qui seront décrits plus loin. Quand les huiles légères ont passé à la distillation, il est nécessaire de maintenir les serpentins à une température suffisante pour éviter la solidification de la paraffine. Les huiles paraffinées, épurées par un traitement convenable à l'acide sulfurique, puis à la chaux, laissent déposer de la paraffine lorsqu'on les maintient à une basse température.

Goudron de houille.

Le goudron de houille est produit aujourd'hui en quantités immenses, soit qu'il résulte de la fabrication du gaz, dont il constitue un produit accessoire autrefois sans valeur, soit qu'on l'obtienne dans la fabrication du coke métallurgique. Cette fabrication se fait aujourd'hui sur une grande échelle, grâce aux indications fournies par MM. Powels et Dubochet et par Knab. On se sert de grands fours disposés de manière que le goudron puisse être recueilli et que les gaz produits dans l'opération puissent servir au chauffage de ces fours à coke. Les plus employés aujourd'hui sont les fours dits *belges*, généralement accouplés au nombre de vingt-cinq. Le coke métallurgique ainsi produit est de bonne qualité.

Le charbon de terre fournit par la distillation de 4 à 5 pour 100 de goudron. En raison de l'extension qu'a prise de nos jours cette opération, la production et l'exploitation du goudron ont pris un développement considérable.

L'Angleterre seule en produit de 120,000 à 130,000 tonnes. La Belgique 10,000 tonnes. La France de 30 à 35,000 tonnes. La Compagnie parisienne de l'éclairage au gaz en réunit environ 25,000 tonnes par an. M. Dehaynin en distille 14,000 tonnes. Avant la création des nouvelles industries, qui tirent tant de richesses de ce produit autrefois gênant, le prix du goudron ne dépassait pas 6 à 10 francs les 1000 kilogrammes; aujourd'hui, il vaut de 60 à 90 francs la tonne.

La composition du goudron a été l'objet d'un grand nombre de travaux, et cette composition varie suivant la nature du charbon qui a été soumis à la distillation, et aussi suivant le procédé employé. Ainsi, le goudron obtenu dans la fabrication du coke métallurgique renferme moins de benzine et plus de toluène que l'autre. Il est pauvre en phénol et contient une proportion assez notable d'un phénol supérieur. Faisant abstraction de ces différences,

nous indiquerons ici d'une manière générale la composition du goudron de houille, en distinguant immédiatement les produits suivant leur degré de volatilité, distinction importante au point de vue de la fabrication.

Le goudron de houille renferme des carbures d'hydrogène appartenant à diverses séries, des phénols, des bases diverses.

Voici l'énumération des carbures d'hydrogène qu'on a retirés des premiers produits de la distillation :

Hydrocarbures C^nH^{2n}.		Points d'ébullition.
Amylène	C^5H^{10}	35 degrés.
Hexylène	C^6H^{12}	71 —
Heptylène ou œnanthylène	C^7H^{14}	95 à 99 degrés.

Hydrocarbures C^nH^{2n+2}.		Points d'ébullition.
Hydrure d'amyle	C^5H^{12}	30 degrés.
— d'hexyle	C^6H^{14}	68 à 70 degrés.
— d'heptyle	C^7H^{16}	98 à 99 —
— d'octyle	C^8H^{18}	119 à 120 —

Hydrocarbures C^nH^{2n-6}.		Points d'ébullition.
Benzine	C^6H^6	82 degrés.
Toluène	C^7H^8	110 à 111 degrés.
Xylène	C^8H^{10}	139 degrés.
Cumène	C^9H^{12}	166 —
Cymène	$C^{10}H^{14}$	180 —

A ces carbures, il faut en ajouter quelques-uns qui appartiennent à d'autres séries, tels que le cinnamène ou styrolène, C^8H^8, et l'hydrure de cinnamène, C^8H^{10}.

Indépendamment de ces carbures d'hydrogène, les premiers produits de la distillation, qu'on désigne sous le nom d'*huiles* ou *essences légères*, renferment encore d'autres substances, notamment des phénols et diverses bases, parmi lesquels l'aniline a été signalée depuis longtemps. Ces produits, accompagnés de divers carbures d'hydrogène, se rencontrent aussi dans les huiles qui passent à la distillation après les huiles légères : ce sont les *huiles lourdes*.

Elles contiennent les matériaux suivants :

Matériaux contenus dans les huiles lourdes.

Carbures d'hydrogène.		Points d'ébullition.
Naphtaline	$C^{10}H^8$	212 degrés.
Dihydrure de naphtaline	$C^{10}H^{10}$	205 —
Tétrahydure de naphtaline	$C^{10}H^{12}$	195 —

Phénols.		Points d'ébullition.
Phénol	C^6H^6O	188 degrés.
Crésol	C^7H^8O	203 —
Phlorol	$C^8H^{10}O$	»

Bases volatiles.		Points d'ébullition.
Cespidine	$C^5H^{13}Az$	95 degrés.
Aniline	C^6H^7Az	182 —
Pyridine	C^5H^5Az	115 —
Picoline	C^6H^7Az	134 —
Lutidine	C^7H^9Az	154 —
Collidine	$C^8H^{11}Az$	170 —
Parvoline	$C^9H^{13}Az$	188 —
Coridine	$C^{10}H^{15}Az$	211 —
Rubidine	$C^{11}H^{17}Az$	230 —
Viridine	$C^{12}H^{19}Az$	251 —
Leucoline	C^9H^7Az	235 —
Iridoline	$C^{10}H^9Az$	260 —
Cryptidine	$C^{11}H^{11}Az$	»

La troisième liste comprend les alcaloïdes appartenant à des séries diverses et qui, pour la

plupart, ne sont contenus dans le goudron de houille qu'en très-petite quantité. Parmi les produits azotés non basiques, on doit mentionner d'une maniere spéciale un corps neutre et volatil, le pyrrhol, C^4H^5Az (point d'ébullition, 133 degrés).

Enfin des carbures d'hydrogène plus complexes, solides et à point d'ébullition très-élevé, se rencontrent dans les derniers produits de la distillation du goudron, produits qui ont passé au-dessus de 300 degrés. Les huiles qui distillent entre 300 et 400 degrés offrent, après le refroidissement, une consistance butyreuse. On les désigne sous le nom d'*huiles à anthracène*, parce qu'on en retire ce précieux corps, qui est la matière première de la fabrication de l'alizarine artificielle. L'anthracène est accompagné, dans ces huiles, des carbures d'hydrogène suivants :

Carbures d'hydrogène des huiles à anthracène.		Points d'ébullition.
Acénaphtène	$C^{12}H^{10}$	284 à 285 degrés.
Fluorène	»	305 degrés.
Anthracène	$C^{14}H^{10}$	360 —
Phénanthrène	$C^{14}H^{10}$	»
Dihydrure d'anthracène	$C^{14}H^{12}$	»
Tétrahydrure d'anthracène	$C^{14}H^{14}$	»
Méthylanthracène (paranaphtaline)	$C^{15}H^{12}$	»
Pyrène	$C^{16}H^{10}$	Au-dessus de 360 degrés.
Chrysène	$C^{18}H^{12}$	350 degrés.
Succistérène	»	»
Bitumène	»	»
Rétène	$C^{18}H^{18}$	»

Tels sont les nombreux corps qu'on a retirés du goudron de houille. Il est important de faire remarquer que la distribution de tous ces corps dans les produits des divers fractionnements que l'on obtient dans la distribution du goudron, huiles légères, huiles lourdes, etc., n'est pas aussi régulière que nous l'avons indiqué ici, et que pourrait le faire supposer la considération des points d'ébullition. On sait, en effet, que, lorsque de tels mélanges sont distillés, les séparations ne s'effectuent pas rigoureusement suivant le degré de volatilité, les essences les plus volatiles entraînant des produits qui le sont moins, et que ces entraînements se font suivant les valeurs des tensions partielles dans le mélange des vapeurs. Ainsi, pour prendre un exemple, le cymène, qui ne bout qu'à 180 degrés, possède néanmoins, à 110 degrés, une certaine tension de vapeur. Une partie de cet hydrocarbure doit donc passer avec le toluène bouillant à 110 degrés, d'où il résulte que les essences légères qu'on recueille avant 125 degrés renferment nécessairement des produits à points d'ébullition beaucoup plus élevés. D'un autre côté, ces derniers produits retiennent des corps plus volatils.

Parmi tous les corps que nous venons d'énumérer, les plus importants sont la benzine et ses homologues, qu'on désigne souvent sous le nom de carbures benzéniques, ensuite le phénol, la naphthaline et l'anthracène. Tous les goudrons de houille ne renferment pas ces divers corps dans les mêmes proportions. Suivant la nature du charbon qui a été soumis à la distillation, et, suivant le procédé employé pour faire cette opération, les goudrons fournissent des proportions variables d'huiles légères, d'huiles lourdes, dans lesquelles les principes énumérés plus haut abondent plus ou moins.

Sans vouloir citer ici de nombreuses analyses de goudron, nous donnerons celles qui ont été publiées par M. C. Calvert, auquel l'industrie dont il s'agit est redevable de travaux importants, et qu'une mort prématurée a enlevé peu de temps après son retour de Vienne, où il s'était rendu comme membre du Jury international. Ces analyses comcernent des goudrons obtenus en Angleterre :

	HUILES LÉGÈRES	PHÉNOLS	HUILES LOURDES	NAPHTALINE	RÉSIDUS
Wigan cannel coal	9	14	40	15	22
Newcastle	2	5	12	58	23
Staffordshire	5	9	35	22	29

Le résidu de la distillation du goudron est ce qu'on nomme le *brai*. Certains goudrons en donnent une proportion beaucoup plus considérable que les goudrons anglais analysés par M. C. Calvert. Voici un rendement moyen qui diffère beaucoup de celui qui a été donné par ce chimiste :

Huile légère à 25 degrés	1.80	à	2
Huile lourde	24.00	à	26
Huile à anthracène	0.95	à	1
Brai	66.00	à	65
Perte (eau, etc.)	7.25	à	6
	100,00	à	100

Ce goudron est, comme on voit, pauvre en produits très-volatils (huile ou essence légère). Généralement, les goudrons en donnent de 4 à 5 pour 100. La proportion des huiles lourdes est toujours beaucoup plus considérable.

Voici un autre dosage rapporté à 1000 kilogrammes de goudron bien desséché. On a eu soin d'y séparer les essences de naphte les plus légères des huiles à benzol, et d'indiquer en même temps la valeur approximative de ces divers produits.

1000 kilogrammes de goudron bien desséché produisent :

Eau ammoniacale	14	kilogrammes.
Essence de naphte	20 à 40	—
Huiles légères à benzol	70 à 80	—
Huiles lourdes phéniquées	320 à 350	—
Graisse verte à 10 pour 100 d'anthracène	100 à 110	—
Brai sec	350	—

1000 kilogrammes de goudron à 9 francs les 100 kilogrammes, soit 90 francs la tonne, produisent :

Eau ammoniacale	(pour mémoire.)
Essence de naphte, 20 kilogrammes à 50 francs	10 fr. 00
Huiles à benzol, 70 kilogrammes à 50 francs	35 00
Huiles lourdes, 320 kilogrammes à 15 francs	48 00
Graisse verte à 10 pour 100 d'anthracène, 100 kilogrammes à 60 francs	60 00
Brai sec, 350 kilogrammes à 5 francs	17 00
Valeur des produits retirés de 1,000 kilogr. de goudron.	170 fr. 50

Depuis quelques années, la Compagnie parisienne du gaz produit un goudron liquide, très-riche en huiles légères. Ce goudron est obtenu par un procédé nouveau d'épuration du gaz, qui est dû à MM. E. Pelouze et P. Audouin.

Les travaux du Jury international étaient à peu près terminés, lorsqu'il a eu communication de ce procédé, sur lequel il lui a été impossible de statuer. Cette circonstance nous engage à le décrire ici, afin qu'il reçoive la publicité qui fera apprécier son mérite.

On sait que le gaz entraîne, même après son refroidissement, des parties goudronneuses qui ne se déposent qu'incomplétement dans les colonnes à coke, appareils gênants par leurs dimensions, irréguliers dans leur action et sujets à des obstructions fréquentes. Avant l'application du procédé dont il s'agit, les parties goudronneuses se déposaient dans la masse solide qui sert à l'épuration du gaz, et qui est composée, comme on sait, d'un mélange de sulfate de fer, de chaux et de sciure de bois. Cela dit, voici la description du nouveau procédé :

Procédé de MM. Pelouze et Audouin pour la condensation des dernières parties du goudron que le gaz entraîne.

Ce goudron est contenu dans le gaz impur sous la forme d'un brouillard jaunâtre composé de gouttelettes très-fines. Lorsqu'on reçoit sur un morceau de papier blanc un jet de gaz impur, les gouttelettes s'écrasent et s'étalent à la surface du papier qui sert d'écran, et

celui-ci se couvre au bout de quelques instants d'une tache noire de goudron. C'est sur cette observation que MM. Pelouze et Audouin ont fondé un procédé fort ingénieux pour la condensation des dernières parties du goudron.

Le gaz qu'il s'agit de purifier passe par une série de trous d'un diamètre de 1 millimètre $^1/_2$, percés dans une plaque de laiton, et les jets ainsi divisés frappent les pleins d'une autre plaque de laiton placée à une distance de 1 millimètre $^1/_2$ de la première et percée d'un égal nombre de trous. Mais, comme les trous ne correspondent pas à ceux de la première plaque, le jet de gaz frappe contre une surface plane de manière à produire l'aplatissement et la réunion des gouttelettes de goudron. Après avoir traversé les trous de la seconde plaque, le gaz rencontre le plein d'une troisième plaque pareillement percée, et ces deux contacts suffisent pour le débarrasser des parties goudronneuses. Un jet de gaz ainsi épuré, lorsqu'on le projette pendant quelques instants sur un écran de papier, ne souille plus ce dernier.

Le système de plaques est placé verticalement dans une cloche disposée dans l'intérieur d'un condensateur. Cette cloche plonge dans un bain de goudron dans lequel s'écoule celui qui se condense et qui ruisselle à la surface des plaques, le trop-plein se déversant continuellement dans un réservoir extérieur.

Le passage du gaz à travers les trous et son choc contre les surfaces des plaques donnent lieu à une certaine perte de pression ; il est nécessaire de le pousser à travers ce système de plaques. Pour cela, des pompes viennent puiser le gaz dans les appareils où il se refroidit, et le poussent, sous une pression de quelques décimètres d'eau, dans le condensateur de MM. Pelouze et Audouin, au sortir duquel il se rend dans les appareils épurateurs. Et il est à remarquer que la masse destinée à l'épuration ne s'obstruant et ne s'agglomérant plus par suite des dépôts de goudron, la filtration du gaz à travers cette masse exige une pression moindre qu'autrefois.

L'appareil de MM. Pelouze et Audouin, que nous venons de décrire, fonctionne déjà dans un grand nombre d'usines en France et à l'étranger. A l'usine à gaz des Ternes de la Compagnie parisienne, où l'on fabrique par jour 80,000 mètres cubes de gaz, cet appareil permet de recueillir 600 litres d'un goudron très-léger et très-riche en benzine, car il en renferme jusqu'à 20 pour 100, alors que le goudron ordinaire n'en contient que 3 à 5 pour 100.

Les faits que nous venons d'exposer concernant l'origine, la nature et la composition des goudrons, nous permettent d'aborder maintenant l'exposé des procédés qui servent a l'exploitation du goudron de houille, le seul qui fournisse des matières premières aux industries tinctoriales. Nous décrirons ces procédés sommairement, en insistant particulièrement sur les modifications et perfectionnements dont ils ont été l'objet dans ces derniers temps.

§ 2.

DISTILLATION DU GOUDRON DE HOUILLE

Les procédés d'exploitation du goudron de houille se sont modifiés sensiblement depuis que les dernières huiles qui résultent de sa distillation sont employées pour la préparation de l'anthracène, et aussi par suite de la nécessité de préparer des alcaloïdes purs dont l'emploi est réclamé par certaines industries. Rappelons brièvement comment s'exécute la distillation du goudron. Comme ce produit retient en suspension une certaine quantité des eaux ammoniacales avec lesquelles il s'est condensé, et que la vaporisation de cette eau interposée pendant l'opération donnerait lieu à des boursouflements dangereux, il est nécessaire d'en priver le goudron avant de le distiller.

Cette *déshydratation* s'effectue en chauffant lentement le goudron à 80 ou 90 degrés, dans de grandes chaudieres en tôle, à double fond, où l'on fait arriver de la vapeur d'eau. Dans ces conditions, le goudron fluidifié monte à la surface, et, au bout de vingt-quatre à trente heures, la séparation est assez complète pour qu'on puisse soutirer, au moyen d'un robinet de vidange, l'eau qui s'est rassemblée à la partie inférieure de la chaudière. Le goudron encore chaud est porté de là dans les chaudières où doit s'opérer la *distillation*.

Cette opération s'exécute dans des chaudières en tôle forte, cylindriques et à fond concave. Le fond, plus exposé que les parois, est renforcé. Les chaudières, d'une capacité de 20 à 30

mètres cubes, sont rangées en batterie dans un four en maçonnerie. Elles sont placées horizontalement avec une légère inclinaison du côté du robinet de vidange. Chacune d'elles repose sur une voûte en briques qui la protége contre l'action directe de la flamme. Les gaz de la combustion, après avoir pénétré dans des carneaux superposés, arrivent au contact de la chaudière dont ils chauffent la partie inférieure seulement. A mesure que le niveau du goudron y descend, on bouche les carneaux supérieurs, de manière à ne pas surchauffer les parois. Dans certaines usines, les chaudières sont chauffées à feu nu. En Angleterre, quelques distillateurs ont muni leurs chaudières d'agitateurs mécaniques, dans le but de prévenir la surchauffe, lorsque l'opération est poussée très-loin pour la production de l'anthracène. A la partie supérieure, les chaudières sont munies d'un trou d'homme qui sert à les charger et à les nettoyer. Elles sont surmontées d'un chapiteau qui livre passage aux vapeurs, et qui communique par de longs tubes avec plusieurs serpentins réfrigérants où se condensent les vapeurs. A la base du chapiteau règne une gorge qui reçoit le liquide condensé sur les parois; des tuyaux déversent directement ce liquide dans les serpentins.

Les produits condensés coulent dans des récipients. A l'aide de robinets convenablement placés, l'ouvrier peut faire changer le cours des vapeurs et les diriger à volonté dans tel ou tel serpentin, disposition qui permet d'opérer les premiers fractionnements pendant la distillation même du goudron. La marche de cette distillation et la température de la vapeur sont d'ailleurs indiquées par un thermomètre qui plonge, par une tubulure, dans l'intérieur du chapiteau.

Ces dispositions permettent d'opérer plusieurs fractionnements. Le nombre de ces derniers varie suivant la nature du goudron et aussi suivant le point où l'on arrête la distillation. En tout cas on recueille des *huiles légères* et des *huiles lourdes*.

On désigne ordinairement sous le nom d'*huiles légères* les produits qui passent à la distillation entre 60 et 200 degrés, et qui offrent la composition indiquée ci-dessus. Souvent on les partage en deux fractions, en recueillant séparément les produits qui passent avant 140 ou 150 degrés et les produits passant entre 150 ou 200 degrés. Les huiles de premier fractionnement constituent les *essences légères*. Ces huiles sont limpides, très-fluides, d'une densité qui varie entre 0.780 et 0.850. Elles marquent 25 ou 26 degrés à l'aréomètre (ou 10 degrés dans l'eau pure). Le serpentin où elles se condensent est complétement refroidi par un courant d'eau froide, qui marche en sens inverse du courant de vapeur. Les huiles de deuxième fractionnement, ou *huiles moyennes*, qui passent entre 150 et 200 degrés, possèdent une densité de 0.830 à 0.890. Elles marquent 15 degrés à l'aréomètre.

La proportion des huiles légères qu'on peut extraire du goudron est très-variable. Elle ne dépasse généralement pas de 5 a 6 pour 100, mais il est des goudrons qui en donnent beaucoup moins. Dans la distillation de ces goudrons pauvres, on se contente d'un seul fractionnement, recueillant ensemble tout ce qui passe avant 200 degrés.

Les *huiles lourdes*, qui passent à une température supérieure à 200 degrés, marquent 5 degrés à l'aréomètre ou davantage, suivant la température où la distillation a été poussée. Le serpentin qui les condense est formé par un large tube et baigne dans de l'eau à 60 ou 70 degrés. Sans cette précaution, les produits solides, et surtout la naphtaline que renferment ces huiles, pourraient se déposer et obstruer les tuyaux. Les huiles lourdes sont le produit le plus abondant de la distillation du goudron, qui en fournit aisément 24 à 25 pour 100 de son poids. Mais il s'en faut qu'on en sépare toujours toute l'huile lourde qu'il peut fournir. En arrêtant la distillation à 200 degrés, on obtient pour résidu un *brai liquide* ou du moins pâteux à froid, et qui renferme toutes les huiles lourdes. On reçoit directement ce brai liquide, au sortir de la chaudière, dans des tonnes en fer qui servent à l'expédier aux fabricants de charbon de Paris. En poussant la distillation plus loin, on obtient pour résidu le *brai gras*, qui renferme encore une certaine quantité d'huiles lourdes. Enfin, le *brai sec* résulte d'une distillation poussée jusque vers 350 ou 400 degrés.

Aujourd'hui, en vue de l'obtention des huiles à anthracène, on pousse généralement la distillation jusqu'à cette dernière limite, qui est atteinte dans l'usine de la Compagnie parisienne du gaz.

Les huiles qui passent à la distillation à ces températures élevées présentent, après le

refroidissement, une consistance butyreuse et un aspect verdâtre : ce sont les *huiles à anthracène*. On les recueille à part.

A 400 degrés, on arrête la distillation, à moins qu'on ne veuille sacrifier le brai, comme nous le dirons plus loin. Le résidu de la chaudière est encore fluide à cette haute température. On l'évacue tout chaud par les robinets de vidange, qui doivent être placés du côté opposé des foyers et complétement isolés de la chaudière et de son foyer. Au moment de la coulée, le brai émet, en effet, des vapeurs lourdes et jaunes qu'il serait dangereux d'appeler du côté du feu. Dans les usines de la Compagnie parisienne, le brai se rend d'abord dans des étouffoirs en tôle, où sa température s'abaisse de 400 à 200 degrés. De là, il se rend dans une grande chambre en tôle qui reçoit le brai de toutes les cornues. Il en sort à 120 degrés, encore fluide, pour couler lentement dans de grands réservoirs creusés à ciel ouvert.

Le brai a reçu, comme on sait, de nombreuses applications. Il sert, comme une sorte d'asphalte artificiel, à la construction de trottoirs, de couvertures. On l'emploie pour imprégner des briques ou des pierres qu'on veut rendre imperméables. Mais son principal usage est la fabrication des combustibles agglomérés.

Nous avons décrit plus haut les appareils et procédés les plus généralement employés pour la distillation du goudron. Nous passerons sous silence la description des variantes et des essais qui ont eu pour but, soit de faciliter le dégagement des vapeurs par l'injection de vapeur d'eau, ou leur fractionnement dans des cylindres disposés verticalement comme des appareils à colonnes, soit de rendre l'opération continue en introduisant continuellement le goudron à une extrémité et en faisant sortir le brai par l'autre. Jusqu'ici ces diverses dispositions n'ont pas répondu à l'attente des inventeurs.

§ 3.

TRAITEMENT DES HUILES LÉGÈRES

Les essences légères provenant du premier fractionnement des produits de la houille étant soumises à une rectification, passent entre + 30 et 150 degrés environ. On en distille les deux tiers, et l'on réunit le reste aux produits du deuxième fractionnement (150 à 200 degrés environ). Aux deux tiers qui ont passé au-dessous de 120 degrés, on ajoute les essences de même nature provenant des huiles du deuxième fractionnement, lesquelles étant soumises à la rectification, fournissent une certaine quantité d'essence passant au-dessous de 120 degrés. Ces essences rectifiées ont besoin d'être soumises à un traitement chimique propre à les débarrasser des hydrocarbures de la série grasse, des alcaloïdes et des phénols qu'elles renferment en petite quantité. Pour cela, on les agite d'abord avec 5 pour 100 de leur poids d'acide sulfurique. L'opération s'effectue dans des *batteuses*, vases en bois doublés de plomb, et dont l'axe reçoit un agitateur à palettes de bois. L'acide sulfurique, en absorbant les hydrocarbures de la série grasse et en fixant les alcaloïdes, s'épaissit et se colore en même temps qu'il se forme une certaine quantité d'acide sulfureux. Après ce traitement à l'acide, on laisse reposer le tout pendant vingt-quatre heures, puis on décante et on soumet l'essence ainsi purifiée à un traitement alcalin destiné à enlever les phénols et les acides sulfoconjugués qui ont pu se former dans l'opération précédente. Pour cela, on bat les essences avec 2 pour 100 environ d'une lessive de soude à 40 degrés. Les lessives ainsi chargées de phénols servent pour la préparation de l'acide phénique.

Les essences sortant des batteuses sont soumises à de nouvelles rectifications, dans des alambics en cuivre de moindres dimensions que les chaudières qui servent à la première rectification. Les serpentins sont en étain. La forme de ces appareils varie. Généralement l'alambic est surmonté d'un condensateur de forme cylindrique qui est entouré d'eau, et dont la partie supérieure est en communication avec le tube qui conduit les vapeurs dans le serpentin. L'eau qui entoure les condensateurs s'échauffe à mesure que la température de la vapeur s'élève, et il arrive un moment où cette eau entre en ébullition : le condensateur se maintient alors à 100 degrés, et fait refluer dans l'alambic, en les liquéfiant, les vapeurs dont le point de condensation est situé au-dessus de 100 degrés; seuls les hydrocarbures qui peuvent se maintenir à l'état de vapeur à 100 degrés distilleront et seront condensés dans le ser-

pentin. Ce qui passera sera donc un mélange de benzine et de toluène, dont on peut extraire de la benzine pure en faisant congeler le liquide et en soumettant la masse congelée à une forte et rapide compression.

Traitement des huiles moyennes.

Dans le cas où l'on a fait un premier fractionnement des essences légères de houille, en recueillant à part les essences qui ont passé au-dessous de 150 degrés et les huiles moyennes qui ont passé de 150 à 200 degrés, il est nécessaire de soumettre ces dernières à un fractionnement séparé. On les distille d'abord en fractionnant les produits. Ce qui passe avant 120 degrés est réuni aux essences les plus volatiles, comme on l'a indiqué plus haut. On recueille à part ce qui passe de 120 à 190 degrés, et l'on réunit aux huiles lourdes ce qui passe au-dessus de cette température. Les huiles qui ont passé de 120 à 190 degrés sont d'abord soumises au traitement chimique dans les batteuses qui ont été décrites plus haut, puis, après avoir subi cette purification, elles sont distillées de nouveau. Cette opération fournit une nouvelle portion d'essence légère passant au-dessous de 120 degrés, et qu'on réunit aux produits de même nature obtenus dans les opérations précédentes. On fractionne ensuite, de 10 en 10 degrés à peu près, les produits qui passent au-dessus de 120 degrés, et on les livre au commerce sous le nom de *benzines* à détacher. On en distingue plusieurs sortes, suivant le degré de volatilité. Quant aux hydrocarbures qui passent au-dessous de 120 degrés, ils portent, en général, le nom de *benzols*. Ce sont des mélanges plus ou moins riches en benzine pure, et qui renferment une proportion variable d'hydrocarbures supérieurs, principalement de toluène. On les vend dans le commerce avec un titre que l'on établit en les distillant et en cherchant la proportion de liquide passant jusqu'à 100 degrés, le reste passant jusqu'à 120 degrés. Ainsi un benzol à 90 degrés renferme 90 pour 100 de produit passant avant 100 degrés, et de même pour les benzols à 60, à 30, à 20 degrés. Un benzol à 90 degrés donne une aniline assez pure et très-propre à la fabrication du bleu ou du noir. Un benzol de 30 à 40 degrés donnera une bonne aniline pour rouge. Et dans ce cas l'emploi d'un mélange de benzine et de toluène est une condition non-seulement utile, mais nécessaire, car on sait aujourd'hui, d'après les recherches de M. Hofmann, que la rosaniline renferme le radical diatomique toluylène, qui provient du toluène. Cependant il ne faut pas que le toluène prédomine trop dans un tel mélange : un benzol à 20 pour 100 est mauvais, car il fournirait une aniline trop lourde.

Préparation des carbures benzéniques à l'état de pureté.

Jusqu'à ces derniers temps, l'emploi des mélanges que nous venons de définir pouvait suffire aux besoins de l'industrie. Aujourd'hui, on a besoin, pour certaines fabrications, de produits plus purs. La découverte des dérivés colorants de la méthylaniline et de la diméthylaniline, celle des bleus de diphénylaniline, la production du noir d'aniline lui-même, rendaient nécessaire la préparation à l'état de pureté de l'aniline et de ses homologues. Séparer ces bases par distillation fractionnée est une opération sinon impossible, du moins très-difficile, et dont la difficulté est encore augmentée par l'existence des isomères de la toluidine. Heureusement, le problème de la préparation de ces bases, de l'aniline et de la toluidine en particulier, à l'état de pureté, a pu être résolu directement par la préparation à l'état de pureté des carbures d'hydrogène, benzine, toluène, xylène, cumène, qui servent de matières premières.

Dans ce cas, la distillation fractionnée donne des résultats satisfaisants, à la condition qu'on y applique les principes et les appareils qui servent à la rectification des alcools. Cette idée a été émise par M. E. Kopp et réalisée par M. Coupier. A la vérité, Mansfield, auquel on doit les premiers travaux sur les carbures d'hydrogène du goudron de houille, et qui a payé ses découvertes de sa vie, avait déjà décrit un appareil à séparer la benzine de ses homologues. Mais c'était là plutôt un instrument de laboratoire qu'un appareil industriel. Le problème industriel a été fort heureusement résolu par M. Coupier, lequel, en modifiant les appareils à colonne servant à la rectification des alcools, est arrivé à une séparation exacte de ces car-

bures et à obtenir à l'état de pureté la benzine cristallisable et ses homologues supérieurs. C'est là un progrès notable qui a été réalisé dans ces dernières années.

L'appareil de M. Coupier se compose d'une chaudière chauffée à la vapeur et dans laquelle on verse, par une ouverture latérale, les benzols à rectifier. Les vapeurs des hydrocarbures s'élèvent dans une colonne en fonte fermée par une série de plateaux superposés. Dans cette colonne, un premier fractionnement s'opère et seules les vapeurs les plus volatiles traversent les plateaux. On les dirige par un tuyau dans un appareil particulier qui porte le nom de *réchauffeur*. Il est en quelque sorte la continuation du tube dont on vient de parler, et qui, après avoir pénétré dans la bâche du réchauffeur, conduit les vapeurs sortant de la colonne dans une série de boîtes ou serpentins condensateurs.

La bâche ou cuve qui renferme ces condensateurs est remplie d'une solution de chlorure de calcium que l'on peut chauffer à l'aide d'un serpentin à vapeur. Par leur partie inférieure, les condensateurs communiquent avec des tuyaux de rechute qui se recourbent à angle droit et qui ramènent dans la colonne, à des hauteurs différentes, les liquides qui se sont condensés. Enfin les vapeurs qui échappent à la condensation dans le réchauffeur sont conduites dans un serpentin réfrigérant où elle se liquéfient. Veut-on préparer de la benzine pure, on chauffe la solution de chlorure de calcium à 80 degrés. La vapeur de benzine passera alors à travers les récipients condensateurs, tandis que le toluène et les hydrocarbures supérieurs, ne pouvant s'y maintenir en vapeurs, se condenseront, les moins volatils dans le premier récipient, les plus volatils plus loin, les premiers étant conduits par les tubes collecteurs sur des plateaux plus élevés de la colonne que les derniers. S'agit-il de recueillir du toluène, on chauffera le condensateur à 108 ou 109 degrés, et ainsi de suite, en ayant toujours soin de maintenir la température de l'appareil réchauffeur à quelques degrés au-dessous du point d'ébullition de l'hydrocarbure que l'on veut isoler.

§ 4.

TRAITEMENT DES HUILES LOURDES

Elles sont riches en naphtaline et en carbures d'hydrogène liquides non encore étudiés; elles renferment aussi de petites quantités d'anthracène. Ces produits neutres sont accompagnés de phénols et des alcaloïdes énumérés plus haut.

Avant de les distiller, on les soumet d'abord à un traitement à l'acide sulfurique ou chlorhydrique, et ensuite à un traitement à la soude caustique. Ces traitements se font dans les batteuses que nous avons décrites plus haut, et ont pour but de débarrasser les huiles des alcaloïdes et des phénols. On emploie une quantité d'acide sulfurique égale à 10 pour 100 du poids de l'huile et 6 pour 100 de soude. Les lessives de soude sont mises de côté pour la préparation du phénol. Quant aux liqueurs acides qui ont servi au lavage des huiles et qui sont chargées de matières goudronneuses, le meilleur emploi qu'on puisse en faire consiste à les saturer par les eaux ammoniacales provenant de la fabrication du gaz et de la distillation du goudron.

Après ce double traitement, les huiles exhalent une forte odeur, due à des composés sulfurés. On les en débarrasse en les agitant avec une solution de sulfate ferreux (4 pour 100).

Ainsi épurées, elles sont soumises à la distillation. Cette opération s'exécute dans un alambic chauffé sur voûte. On fractionne les produits de la distillation, et l'on réunit aux produits similaires obtenus dans les opérations précédentes tout ce qui passe avant 200 degrés.

Au delà de 200 degrés, les carbures qui passent sont riches en naphtaline, qui distille principalement entre 215 et 230 degrés. Un échantillon prélevé à ce moment sur le produit de la distillation se solidifie par le refroidissement. On recueille à part ces produits qui servent à la préparation de la naphtaline pure. On change de récipient lorsque, la température s'étant élevée, l'huile qui passe ne se solidifie plus par le refroidissement. On recueille alors des produits liquides qui sont principalement employés comme huiles de graissage. En continuant la distillation, on obtient finalement des huiles qui se prennent par le refroidissement en une

masse butyreuse de couleur jaune verdâtre. Cette portion, qui passe entre 290 et 320 degrés, est réunie aux huiles à anthracène.

Usage des huiles lourdes

Brutes, les huiles lourdes servent principalement à l'injection des bois, particulièrement des traverses de chemins de fer. Rectifiées, elles sont livrées au commerce sous le nom d'huile sidérale. Les huiles lourdes entrent dans la composition des mélanges servant au graissage des machines. On les emploie aussi dans la fabrication des encres d'imprimerie (Persoz).

On peut aussi faire servir les huiles lourdes à la préparation d'essences légères, en les décomposant brusquement par la chaleur. L'opération s'exécute, soit en dirigeant leur vapeur à travers des cylindres de fonte chauffés au rouge, soit en faisant couler les huiles par un filet mince dans des cornues de fer ou de grès chauffées au rouge. Il se produit des gaz et une proportion notable d'essence légère.

§ 5.

EXTRACTION DU PHÉNOL

Ce corps s'obtient à l'état de phénate de soude, dans le traitement des huiles de goudron, par des lessives de soude caustique. On l'isole en décomposant ce phénate de soude par l'acide sulfurique. Sans vouloir donner l'historique des diverses méthodes qui ont été employées successivement pour la préparation du phénol, nous nous contenterons d'exposer brièvement le procédé actuel qui a été tellement perfectionné par M. C. Calvert, de Manchester, que la préparation du phénol cristallisé n'offre plus aucune difficulté.

On retire le phénol des lessives alcalines qui ont servi à épurer les huiles ou essences de divers fractionnements, mais on emploie avec le plus d'avantage la lessive qui a servi à épuiser les huiles de deuxième fractionnement qui ont passé entre 150 et 200 ou 220 degrés. On se sert, pour ce traitement alcalin, de lessives de soude caustique et concentrée, avec lesquelles on bat les huiles dont il s'agit dans des chaudières de fonte munies d'agitateurs et superposées de manière à pouvoir vider le contenu de l'une dans l'autre. Les chaudières sont à double fond et sont chauffées à la vapeur. Par le refroidissement et par le repos, le tout se prend en un magma qui renferme du phénate de soude solide. On le place dans une chaudière où on le chauffe avec cinq à six fois son poids d'eau ; le phénate se dissout, la naphtaline et les carbures d'hydrogène se séparent et tombent au fond de la liqueur, ou surnagent dans le cas où l'on aurait traité des huiles légères. La solution de phénate est versée par décantation dans une chaudière située au-dessous de la précédente et doublée de plomb. Là, elle est décomposée par l'acide sulfurique étendu ou par l'acide chlorhydrique dont on emploie une juste proportion. Le tout étant bien brassé, puis abandonné au repos, le phénol surnage sous forme d'une huile colorée. On le soutire dans une troisième chaudière inférieure, où on le lave à deux reprises avec de l'eau, puis on le dessèche sur du chlorure de calcium (1). Les eaux de lavage mises de côté servent à dissoudre la soude caustique.

Le phénol brut ainsi obtenu renferme, indépendamment d'une certaine quantité d'eau qu'il est impossible de séparer complétement par le chlorure de calcium, une petite quantité de carbure d'hydrogène, ainsi que des phénols supérieurs du crésol et du xylénol. Pour le purifier, on le soumet à la distillation. L'opération s'exécute dans de grandes cornues en fonte, chauffées sur voûte ou dans un bain d'huile, et communiquant avec des serpentins en fer ou en plomb, convenablement refroidis par de l'eau courante. On recueille à part ce qui passe entre 186 et 195 degrés, et l'on expose cette portion dans des caves à une température de + 10 degrés, dans de grands entonnoirs munis à la partie inférieure de robinets. Le phénol cristallise ainsi qu'une portion du crésol solide. On fait égoutter la partie demeurée liquide et l'on comprime fortement les cristaux. Le liquide s'écoule dans des citernes où on le laisse accumuler pour le traiter de nouveau par distillation.

Le phénol obtenu par ce procédé renferme une certaine quantité de crésol solide. Pour

le débarrasser entièrement de cet homologue supérieur, M. Ch. Girard a employé un appareil à distillation muni d'un réchauffeur analogue à celui dont M. Coupier se sert pour la séparation de la benzine et de ses homologues. Au sortir de la chaudière, les vapeurs du phenol sont dirigées dans un serpentin placé dans une bâche que l'on peut chauffer et qui est remplie de phénol pur. Ce bain de phénol, qui peut être chauffé par un foyer indépendant, s'échauffe aussi par la condensation des vapeurs dans le serpentin lui-même. Les parties condensées refluent dans la chaudière par un tube cohobateur qui communique avec toutes les spires du serpentin. Dès que la température du bain a atteint le point d'ébullition du phénol, elle se maintient constante. Les vapeurs qui s'élèvent du bain de phénol sont condensées dans un réfrigérant particulier. Quant à celles qui proviennent de la chaudière et qui circulent dans le serpentin, elles éprouvent dans celui-ci une condensation partielle.

Les parties dont le point de liquéfaction est supérieur à 186 degrés se condensent, du moins en majeure partie, et refluent, tandis que le phénol lui-même peut se maintenir à l'état de vapeur dans le serpentin cohobateur. Cette vapeur est conduite dans un réfrigérant où elle se condense.

Lorsque la bâche contient du phénol pur, sa température se maintient à un point fixe, et, pendant tout ce temps, on recueille du phénol pur. Veut-on recueillir les produits supérieurs, le crésol en particulier, il convient de remplacer le phénol pur du réchauffeur par de l'huile. Le thermomètre de la bâche s'élèvera alors graduellement jusqu'au point d'ébullition du crésol (203 degrés). On change alors de récipient, et tout ce qui passe à cette température sera du crésol.

On arrive à obtenir du premier coup du phénol à peu près pur en soumettant aux traitements qui viennent d'être indiqués des huiles de houille déjà purifiées par des fractionnements multiples et dont le point d'ébullition est compris entre 165 et 190 degrés environ. Ces huiles contiendront naturellement une proportion beaucoup moindre de crésol, le point d'ébullition de ce dernier étant supérieur à 200 degrés.

Mentionnons encore une pratique recommandée par M. E. Kopp pour la décomposition du phénate sodique par l'acide sulfurique. Ce chimiste conseille d'employer pour cette opération l'acide sulfurique provenant de l'épuration des huiles de goudron et qui tient en dissolution divers alcaloïdes.

Ces liqueurs acides sont mélangées avec les liqueurs alcalines tenant le phénol en dissolution, et ce mélange doit être fait en proportions telles qu'il se forme du bisulfate de sodium. Les alcaloïdes restent en solution, tandis que le phénol se sépare de la liqueur chaude sous forme d'une couche oléagineuse qu'on sépare et qu'on distille. On le purifie par les procédés qui viennent d'être indiqués. L'eau-mère acide laisse déposer, par le refroidissement, une abondante cristallisation de bisulfate de sodium; les alcaloïdes restent en solution à l'état de sulfates. On peut les isoler en sursaturant la liqueur par la chaux et soumettant le tout à la distillation. Les vapeurs aqueuses entraînent l'aniline et ses congénères.

A l'état de pureté, le phénol constitue une masse cristalline formée par une agglomération d'aiguilles parfaitement incolores. Il fond entre 34 et 35 degrés. Son point d'ébullition est situé à 188 degrés.

§ 6.

PRÉPARATION DE LA NAPHTALINE

Les huiles lourdes sont assez riches en naphtaline pour que, exposées au froid pendant cinq ou six jours, elles en laissent déposer une certaine quantité sous forme de cristaux. Les résidus provenant de la rectification des huiles légères laissent déposer de même de la naphtaline. Enfin on obtient directement de la naphtaline dans la rectification des huiles lourdes. Après avoir recueilli les cristaux provenant de ces divers traitements, on les concasse grossièrement, et on les fait passer dans une essoreuse pour les débarrasser des parties huileuses qui les imprègnent. On les soumet ensuite à l'action d'une presse hydraulique qui les réduit en gâteaux. Ceux-ci ont besoin d'être purifiés, car ils retiennent de petites quantités de phénol et d'alcaloïdes. On les épuise successivement, à chaud, par des lessives de soude

caustique et par l'acide sulfurique d'une densité de 1.407. Quelques lavages à l'eau chaude complètent ce traitement. Pour obtenir la naphtaline pure, il ne reste plus qu'à la distiller. L'opération se fait dans de grandes cornues en fonte. Les premières portions qui passent à 200 degrés sont de la naphtaline mélangée avec de l'eau. Entre 210 et 220 degrés, la naphtaline distille à l'état de pureté. On la condense dans des serpentins chauffés au delà de son point de fusion (79 degrés), ou encore dans de grands cylindres refroidis. On la coule finalement dans des moules de verre ou de métal. A la fin de la distillation, la température d'ébullition s'élève au-delà de 230 degrés. Les derniers produits sont réunis à la naphtaline brute.

La naphtaline pure fond à 79 degrés. Elle bout à 220 degrés. Pour l'obtenir sous forme de cristaux, on la sublime.

L'opération se fait dans des chaudières en fonte qui sont chauffées dans un four en maçonnerie. On les surmonte d'un tonneau dont le fond inférieur est percé d'une ouverture égale à la section de la chaudière, un petit trou pratiqué dans le fond supérieur donnant issue aux vapeurs non condensées. Le tonneau récipient est suspendu par un treuil scellé dans un mur et qui permet de le manœuvrer. La naphtaline sublimée se présente sous forme de magnifiques lames rhomboïdales minces, incolores et brillantes. Nous indiquerons plus loin les applications qu'elle a reçues.

§ 7.

TRAITEMENT DES HUILES A ANTHRACÈNE

Ce sont les huiles qui passent en dernier lieu, lorsqu'on pousse la distillation du goudron jusqu'à 400 degrés environ, de manière à obtenir du brai sec. Elles présentent, après le refroidissement, une consistance épaisse et un aspect verdâtre; elles tiennent alors en suspension de petites quantités d'hydrocarbures solides, parmi lesquels figurent la naphtaline, l'anthracène et quelques carbures supérieurs. Lorsqu'on les conserve à l'air, leur couleur, d'abord d'un jaune verdâtre, devient de plus en plus foncée et passe au brun.

Les huiles dont il s'agit sont mêlées à une petite quantité d'eau qui y est suspendue en gouttes, et dont il faut les débarrasser parce qu'elles gêneraient le traitement ultérieur. Pour cela, on les chauffe pendant quelque temps dans des chaudières à double fond et à vapeur. La chaleur les liquéfie, et permet à l'eau de se séparer et de se rassembler à la surface. Les huiles, ainsi débarrassées d'eau, sont abandonnées pendant quelque temps dans un endroit frais, où elles se prennent en une masse demi-pâteuse. On enlève, par un turbinage, la plus grande partie des matières huileuses. Le reste est expulsé par la presse. On exprime d'abord à froid, au filtre-presse. La masse qui reste sur les plateaux est ensuite chauffée à 40 et même à 50 degrés, et comprimée de nouveau par une forte presse hydraulique, dont les plateaux sont chauffés. La disposition générale de ces presses, à plateaux horizontaux, est analogue à celles des presses qui sont employées dans les stéarineries.

Sous l'influence de cette forte compression, aidée de la chaleur, la plus grande partie des huiles lourdes et de la naphtaline, qui est plus fusible que l'anthracène, est expulsée, et il reste des tourteaux solides, cassants, qui peuvent contenir jusqu'à 60 pour 100 d'anthracène, si les opérations précédemment décrites ont été convenablement exécutées. Mais il s'en faut que le produit brut ainsi obtenu soit toujours aussi riche en anthracène. Certaines huiles contiennent naturellement une proportion moins forte de ce carbure d'hydrogène que d'autres, suivant que la distillation du goudron a été poussée plus ou moins loin. D'un autre côté, les huiles lourdes qui ont été séparées par pression à chaud des tourteaux d'anthracène brut, et qui en retiennent une certaine quantité en dissolution, ne doivent pas être rejetées. On les abandonne au repos. Lorsque les carbures d'hydrogène solides se sont séparés de nouveau de ces huiles pauvres, on les passe au filtre-presse après les avoir chauffées à 30 ou 40 degrés.

On obtient des huiles riches en anthracène lorsqu'on pousse la distillation du goudron plus loin qu'on ne le fait pour obtenir le brai sec. On facilite beaucoup le dégagement des vapeurs d'anthracène en injectant dans la cornue un courant de vapeur surchauffée ou d'azote exempt d'oxygène. Mais l'anthracène ainsi obtenu est accompagné d'une plus

grande quantité de chrysène, qui est de nature à gêner la purification ultérieure. En outre, le brai est trop sec et d'une vente difficile. On peut s'en débarrasser et le rendre propre à la fabrication des agglomérés en y incorporant, après le refroidissement, une certaine quantité d'huiles lourdes privées d'anthracène.

Quant au chrysène mélangé à l'anthracène ainsi obtenu, on a réussi à le séparer dans l'opération qui consiste à transformer l'anthracène en acides sulfo conjugués et dont nous traiterons plus loin.

Dosage et purification de l'anthracène.

Il est très-important de connaître la teneur exacte en anthracène des produits fabriqués par les procédés qui viennent d'être indiqués. Le dosage de l'anthracène se fait par diverses méthodes, soit à l'aide de dissolvants, alcool et sulfure de carbone, soit en déterminant la proportion d'anthraquinone qu'un poids donné de l'échantillon peut donner par oxydation. Pour faire ce dernier essai, on dissout 1 gramme de matière dans l'acide acétique glacial, on ajoute à la solution 2 grammes de bichromate de potasse, ou mieux une quantité équivalente d'acide chromique, et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que la liqueur ait pris une riche teinte verte, puis on ajoute de l'eau ; il se sépare une masse insoluble qu'on lave et qu'on chauffe après dessiccation. L'anthraquinone se sublime en belles écailles jaunes. Son poids permet de calculer la proportion d'anthracène contenue dans l'échantillon analysé.

S'agit-il de purifier l'anthracène brut, on peut mettre à profit son peu de solubilité dans l'alcool et dans les huiles très-légères de pétrole. On introduit donc la matière dans un appareil de déplacement, et on l'épuise par les liquides que l'on vient d'indiquer. La masse épuisée est passée à l'essoreuse, puis introduite dans un alambic, où on la chauffe pour la débarrasser des dernières portions d'huiles légères. On pousse la chaleur jusqu'au delà du point de fusion de l'anthracène, et on coule le tout. Après refroidissement, le produit obtenu présente l'aspect de la paraffine avec une teinte verdâtre. Elle renferme environ 95 pour 100 d'anthracène. Elle fond entre 205 et 208 degrés.

Pour obtenir de l'anthracène entièrement pur et fusible entre 210 et 213 degrés, on fait cristalliser à plusieurs reprises le produit impur dans l'alcool bouillant ; on comprime les cristaux obtenus et on les sublime. On peut remplacer l'alcool par les huiles légères de *houille* (passant entre 120 et 150 degrés), dans lesquelles l'anthracène se dissout.

L'anthracène pur se présente sous forme de lamelles rhomboïdales d'un blanc éclatant et présentant une fluorescence violette. Il fond à + 210 degrés (Anderson). Il ne commence à distiller que vers 315 ou 320 degrés. Lorsqu'on le maintient à une température comprise entre son point de fusion et son point d'ébullition, il se sublime. Insoluble dans l'eau, il est peu soluble dans l'alcool froid, un peu plus soluble dans l'alcool bouillant, assez soluble dans l'éther, dans la benzine, dans l'essence de térébenthine. Il est insoluble dans l'huile légère de pétrole.

§ 8.

DISTILLATION DU BRAI

On peut tirer parti du brai en le faisant servir à la préparation d'huiles de coke ou de brai relativement riches en anthracène. En soumettant le brai à la distillation sèche, on peut en retirer 25 pour 100 de ces huiles ; il se forme, en même temps, 25 pour 100 environ de gaz, et il reste dans les fours 50 pour 100 de coke. La disposition de ces fours est assez variable Ils sont à moufle. Seulement, dans quelques-uns, la distillation s'effectue dans des vases en fer ou en fonte placés à l'avant du moufle ; dans d'autres, elle s'effectue dans le moufle lui-même. Les huiles ainsi obtenues renferment, indépendamment de l'anthracène, du chrysène, du pyrène et d'autres hydrocarbures à points d'ébullition très-élevés. Pour les en débarrasser, on soumet ces huiles à une distillation fractionnée, au milieu d'un courant de vapeur d'eau surchauffée ou d'azote soigneusement dépouillé d'oxygène.

(*La suite à la prochaine livraison*).

LES DERNIERS PROGRÈS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. Hofmann.)

Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, 1876, livraisons de janvier, p. 28, et février, p. 99.

Le chlore et ses combinaisons (1).

Par le docteur Ernst Mylius

Acide chlorhydrique. — L'acide chlorhydrique est le point de départ de toute la fabrication du chlore et de ses composés. Comme on l'obtient en grandes quantités comme produit secondaire de la fabrication de la soude par le procédé Leblanc, le seul point qui ait attiré l'attention des industriels a été sa condensation. Lorsque les applications de cet acide étaient plus restreintes qu'elles ne le sont aujourd'hui, on en laissait perdre dans l'atmosphère de telles quantités qu'il en résultait un véritable dommage pour les environs des usines. En Angleterre les plaintes furent si vives que le Parlement dut promulguer une loi, connue sous le nom d'*alcali-act* et d'après laquelle on ne devait pas laisser perdre dans l'air plus de 5 pour 100 de l'acide chlorhydrique produit. Des plaintes du même genre et l'accroissement de la consommation de l'acide chlorhydrique engagèrent également les industriels français et allemands à perfectionner les moyens de condensation de cet acide et l'on devra par la suite y apporter encore plus de soin si, comme cela est à présumer, le procédé de fabrication de la soude par le carbonate d'ammoniaque arrive à se substituer de plus en plus au procédé Leblanc.

On a généralement remplacé les anciennes *bombonnes* par des appareils condensateurs fondés sur le principe des *tours à coke;* cela permet de recueillir aussi l'acide chlorhydrique plus étendu provenant des chambres à calcination, d'autant plus facilement que l'on a presque partout remplacé les calcines ouvertes par des moufles fermées.

Les conditions nécessaires pour obtenir une condensation complète ont été exposées avec détail dans les Mémoires de MM. E. Kopp (2), G. Lunge (3) et A. Smith (4). Il faut, d'après ces auteurs, que le gaz ait été suffisamment refroidi avant d'arriver dans les appareils condensateurs, qu'il y rencontre une quantité d'eau suffisante et que la surface de contact soit aussi grande que possible; on doit, en outre, employer des appareils de condensation d'une grande simplicité.

Bien que l'on emploie encore dans quelques fabriques de peu d'importance les réfrigérants à eau, le refroidissement par l'air est le seul pratique dans les grandes usines. Ce refroidissement est absolument nécessaire lorsque les gaz portés à une haute température arrivent directement dans les tours à coke, car il peut arriver dans ce cas que le coke s'enflamme.

Comme réfrigérants, on emploie généralement dans les usines anglaises une série de tuyaux de terre (de $0^m.40$ à $0^m.60$ de diamètre intérieur), s'emboîtant les uns dans les autres et réunis au moyen d'un ciment composé d'argile et de goudron. Ces tuyaux, dont la longueur totale doit atteindre 35 à 70 mètres, sont disposés avec une inclinaison de $0^m.05$ par mètre, soit sur une seule ligne, soit en zig-zag, de façon à économiser de la place; ils aboutissent aux appareils destinés à recueillir l'acide le plus concentré. Ce sont soit des bombonnes, soit des cuves formées par des plaques de grès, maintenues au moyen d'un système de barres de fer et d'écrous et dont les joints sont rendus imperméables par des lames de caoutchouc

(1) Extrait pour le *Moniteur scientifique*, par M. Aug. Guérout.

(2) E. Kopp, *Moniteur scientifique*, 1866, p. 611.

(3) G. Lunge, *Journal de Dingler*, t. CLXXXVIII, p. 322.

(4) Comparer avec un travail que nous analyserons ultérieurement et ayant pour titre : *De la Condensation des vapeurs acides dans les fabriques de produits chimiques.*

interposées. Certaines espèces de grès qui n'offriraient pas assez de résistance à l'action de l'acide doivent être enduites d'une couche de goudron.

Une grande partie de l'acide se condense dans ces cuves; les gaz non condensés arrivent ensuite dans une tour à coke formée de deux colonnes; ils arrivent à la partie inférieure de la première colonne, en sortent à la partie supérieure, traversent un tuyau extérieur et entrent par le bas dans la deuxième colonne; un tuyau de terre les reçoit ensuite à la partie supérieure de cette dernière colonne et les conduit dans la cheminée de l'usine; ce tuyau est muni d'un registre qui permet de régler le tirage. La seconde colonne sert à compléter la condensation de l'acide. Avec cette disposition, les vapeurs acides marchent toujours en sens inverse de l'eau. Avec deux fours à moufle, produisant par semaine 8,000 kilogrammes de sulfate de soude anhydre, on obtient un acide suffisamment concentré en donnant à la première colonne (de forme carrée) 15 mètres de hauteur et $2^{m}.3$ de côté; la condensation est si complète que l'acide recueilli dans la deuxième colonne ne marque que 1° Baumé; on peut le laisser perdre dans un cours d'eau ou s'en servir pour alimenter la première colonne; l'acide provenant de cette dernière peut être avec avantage enrichi dans la première cuve à condensation, celle qui retient l'acide sulfurique enlevé mécaniquement, et être employé ensuite dans la fabrication du chlorure de chaux.

Les colonnes à coke peuvent être remplies de fragments de brique ou de coke. Ce dernier doit être employé de préférence, quelquefois cependant on remplit de briques la partie inférieure des colonnes. Le coke que l'on emploie à cet usage ne doit être ni trop tassé ni trop peu serré; dans le premier cas, en effet, les gaz passeraient difficilement; dans le second, il pourrait se produire des tassements ultérieurs dans certaines parties de la colonne. L'eau est distribuée uniformément à la partie supérieure de la colonne, soit par une auge à bascule, soit par une roue hydralique de Segner.

Un appareil condensateur très-pratique est celui adopté à Stolberg et qui consiste en une combinaison de bombonnes et de colonnes à coke. Les gaz déjà refroidis par leur passage à travers des tubes de terre arrivent dans une longue série de bombonnes. Ces colonnes sont munies, au quart de leur hauteur à partir de la base, de tubulures latérales. Dans ces tubulures sont mastiqués des tubes en caoutchouc qui mettent toutes les bombonnes en communication les unes avec les autres, de sorte que le liquide est partout au même niveau. Les gaz traversent toutes les bombonnes, et arrivent ensuite dans les colonnes à coke dont le liquide retourne dans les bombonnes, où il s'enrichit par la condensation de nouvel acide. On l'amène ainsi à la concentration voulue.

La condensation de l'acide chlorhydrique a été poussée si loin en Angleterre que, pendant l'année qui a suivi l'*alcali-act*, on ne laissait perdre que 1.28 pour 100 d'acide; l'année suivante la perte fut abaissée à 0.88 pour 100, et la troisième année elle n'était plus que 0.73 pour 100; beaucoup de fabriques arrivent même, autant que cela a pu être vérifié, à une condensation complète.

Acide chlorhydrique pur. — Différentes industries, et en particulier les sucreries, ont besoin d'acide chlorhydrique ne contenant ni acide sulfurique, ni fer, ni arsenic. Houzeau (1) a proposé, pour enlever l'arsenic à l'acide chlorhydrique, d'ajouter à ce dernier, par litre, $0^{gr}.1$ de chromate de potasse en poudre, de distiller et, pour empêcher l'acide chlorhydrique de réduire de nouveau l'acide arsénique formé, de faire couler dans la cornue une solution dix fois plus concentrée de chromate de potasse dans l'acide chlorhydrique; les vapeurs d'acide chlorhydrique passeraient ensuite sur de la tournure de cuivre destinée à absorber le chlore produit et se condenseraient dans de l'eau. Ce procédé serait à peine applicable dans la grande industrie, l'emploi de la tournure de cuivre le rend en effet trop coûteux.

D'un autre côté, M. Hofmann (2) a introduit avec succès à Dieuze le procédé suivant de purification de l'acide chlorhydrique : un vase muni d'un bouchon de grès percé de deux trous est rempli au tiers d'acide chlorhydrique, puis on y introduit, au moyen d'un entonnoir à

(1) Houzeau, *Comptes-rendus*, t. LIX, p. 1025.

(2) Hofmann, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1869, p. 272.

robinet, de l'acide sulfurique d'une densité de 1.848. Le gaz chlorhydrique qui se dégage alors très-régulièrement est lavé dans un flacon de Woulf et absorbé ensuite dans de l'eau distillée. Le dégagement du gaz cesse quand l'acide sulfurique est descendu à une densité de 1.566; le liquide ne contient plus alors que 0.32 pour 100 d'acide chlorhydrique. Quant à cet acide sulfurique ainsi affaibli, on l'emploie directement à la fabrication du sulfate de soude, ou bien on le concentre de nouveau; dans ce cas, les frais de concentration s'élèvent à 1 franc les 100 kilogrammes. Comme 100 kilogrammes d'acide sulfurique fournissent 40 kilogrammes d'acide chlorhydrique d'une densité de 1.181, 100 kilogrammes d'acide chlorhydrique pur préparé par ce procédé reviennent à 2 fr. 50 de plus que l'acide brut. Frésenius (1) fait remarquer que l'acide purifié par cette méthode n'est pas complétement exempt d'arsenic.

Bettendorf (2) prépare de l'acide chlorhydrique pur en s'appuyant sur ce fait que, dans une solution chlorhydrique concentrée, l'acide arsénieux est précipité par le protochlorure d'étain sous forme d'un précipité brun composé d'arsenic et de 1.5 à 4 pour 100 d'étain. Il ajoute à de l'acide chlorhydrique concentré une solution concentrée de protochlorure d'étain, filtre pour séparer l'arsenic précipité et distille. L'acide ainsi obtenu ne contient pas trace d'arsenic. D'après Hager (3), lorsque l'arsenic précipité n'a pas été complétement séparé par filtration, le liquide distillé est arsénifère. D'après Dietz, il faudrait, pour obtenir de l'acide chlorhydrique exempt d'arsenic, le précipiter par l'hydrogène sulfuré. D'après Engel, on devrait employer dans le même but l'hyposulfite de potasse.

De tous ces procédés, seul celui d'Hofmann peut être employé industriellement. L'acide chlorhydrique dont se servent les fabricants de sucre provient en général de petites fabriques qui préparent leur acide sulfurique au moyen du soufre ou des pyrites non arsénifères.

Chlore. — La plus grande partie de l'acide chlorhydrique provenant de la fabrication de la soude par le procédé Leblanc est employée à la préparation du chlore destiné à la préparation du chlorure de chaux. Cette préparation se fait, comme l'on sait, en faisant agir l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse; mais le bioxyde de manganèse naturel devenant de plus en plus rare et de moins en moins riche en bioxyde pur, on a dû songer à le régénérer au moyen des solutions de chlorure de manganèse produites dans la réaction.

En 1867, deux procédés seulement avaient été indiqués pour cette régénération : c'étaient celui de M. Dunlop, mis en pratique dans la grande usine de Tennant, à Glascow, et celui de M. Hofmann, adopté dans les fabriques de Dieuze (4). Ces procédés cependant n'étaient pas encore complétement satisfaisants, et ce n'est qu'en 1868 que M. Weldon a résolu définitivement la question; déjà, en 1862, C. Binks et Macqueen (5) avaient proposé de précipiter à chaud le chlorure de manganèse par une quantité équivalente de lait de chaux, d'oxyder ensuite le précipité par un courant d'air chauffé et de s'en servir alors pour la préparation du chlore; mais c'est à M. Weldon (6) que revient l'honneur d'avoir rendu ce procédé applicable dans la pratique. Le progrès réalisé par M. Weldon consiste essentiellement en ce qu'il emploie, non pas une quantité équivalente, mais un excès de lait de chaux. Cette modification, et une heureuse disposition de ses appareils, l'ont conduit aux résultats les plus satisfaisants. Pour en donner une idée, nous dirons que, tandis que, par l'ancien procédé, un appareil à chlore fournissait par semaine 1,270 kilogrammes de chlorure de chaux, avec le procédé Weldon on obtient, dans les mêmes conditions, 4,572 kilogrammes de ce chlorure. Une oxy-

(1) Fresenius, *Journal fur analytische Chimie*, 1870, p. 64.

(2) Bettendorf, *Journal de Dingler*, t. CXCIV, p. 253.

(3) Hager, Wagner's *Jahresbericht*, 1872, p. 262.

(4) Les deux procédés de Dulop et d'Hofmann ayant été suffisamment indiqués dans le rapport de M. Kopp, nous renvoyons le lecteur à cet article. *Moniteur scientifique*, avril, 1874, p. 327.

(5) *Technologiste*, 1862, septembre, p. 27.

(6) Nous avons supprimé de cet extrait la description des appareils employés industriellement par M. Weldon, cette description ayant déjà été publiée tout au long dans un Mémoire de M. Weldon lui-même, qui a été traduit dans le *Moniteur scientifique*, en octobre 1874, p. 891. A. G.

dation de quatre heures produit 2,500 kilogrammes de MnO^2, ce qui correspond à une absorption de 115 kilogrammes d'oxygène par heure.

Les frais du procédé Weldon, en Angleterre, comparés à ceux de l'ancien procédé sont, d'après l'auteur lui-même, pour une production de 1,000 kilogrammes de chlorure de chaux.

Procédé Weldon.			Procédé au bioxyde de manganèse.		
Main-d'œuvre.....	10 à	17 shillings.	Main-d'œuvre.....	2	livres sterling.
Houille.....	750	kilogrammes.	Bioxyde de manganèse..	6	—
Chaux.....	1400	—	Chaux.....	700	kilogrammes.
Carbonate de chaux (pour saturer l'excès d'acide)	250	—			

Aussi est-il aisé de comprendre que le procédé Weldon tend chaque jour à se répandre davantage. En Angleterre, au commencement de 1874, 50,800,000 kilogrammes de chlorure de chaux étaient produits annuellement par ce procédé et on construisait des appareils correspondant à une production annuelle d'une égale quantité de chlorure. Par suite, à la fin de cette même année, la production annuelle de chlorure de chaux par le procéde Weldon a dû s'élever à 101,600,000 kilogrammes, tandis que par l'ancien procédé elle n'atteignait que 91,440,000 kilogrammes. Le procédé Weldon est encore employé en Allemagne dans la fabrique Silésia, à Sarrau; en Belgique, dans l'usine de Sainte-Marie d'Oignies, près Charleroi; en France, dans les usines de la Compagnie de Saint-Gobain; enfin, dans ce dernier pays, il va être mis en activité dans les fabriques de MM. Kuhlmann, Merle et autres. A Sarrau, pour la régénération de la quantité de bioxyde nécessaire à la production de 100 kilogrammes de chlorure de chaux, on emploie de 70 à 75 kilogrammes de chaux, y compris le résidu de la préparation du lait de chaux. Pour régénérer la quantité d'oxyde nécessaire à la production de 2,500 kilogrammes de chlorure de chaux, l'insufflation de l'air dure de cinq à cinq heures et demie, et cette opération convertit en bioxyde 75 à 80 pour 100 du manganèse en présence. La perte en peroxyde de manganèse est à Sarrau d'environ 10 pour 100.

Ce procédé de régénération du bioxyde de manganèse a cependant un inconvénient, c'est la perte de grandes quantités de chlore et de chaux sous forme de chlorure de calcium. Pour obvier à cet inconvénient, M. Weldon a apporté à son procédé une modification qui lui permet d'obtenir à l'état de chlore libre jusqu'à 62 pour 100 du chlore total contenu dans l'acide chlorhydrique, et en même temps de n'avoir comme produit secondaire qu'une faible quantité de chlorure de calcium. Dans ce but, il substitue la magnésie à la chaux dans la décomposition de la solution manganique. Dans ce cas, le liquide provenant de l'appareil générateur de chlore est un mélange de chlorure de manganèse et de chlorure de magnésium : on l'évapore d'abord dans une capsule, puis dans une sorte de moufle en le faisant continuellement traverser par de l'air; vers la fin de l'évaporation, le chlorure de magnésium, sous l'influence de l'eau, donne lieu à un dégagement d'acide chlorhydrique, que l'on condense. Quand l'évaporation est arrivée à un certain point, on jette les sels sur une aire, sur laquelle on les grille dans un courant d'air. Dans cette opération il se dégage du chlore, que l'on fait agir sur un lait de chaux dans une colonne à coke, et il reste du manganite de magnésie, que l'on emploie au dégagement du chlore.

L'acide chlorhydrique recueilli vers la fin de l'opération est précisément en quantité nécessaire pour décomposer la solution de chlorure de chaux formée subséquemment et produire ainsi un dégagement de chlore concentré. Il n'y a de perdu que la quantité d'acide chlorhydrique servant à cette dernière opération. On peut, par ce procédé, produire 1,000 kilogrammes de chlorure de chaux avec l'acide chlorhydrique de 700 kilogrammes de sel marin Il n'y a pas de perte en magnésie ni en oxyde de manganèse, ces corps ne servent qu'à transférer l'oxygène.

D'un autre côté, M. Deacon est parvenu à préparer le chlore en supprimant complétement le bioxyde de manganèse. Son procédé repose sur la propriéte que possède un mélange d'acide chlorhydrique et d'air de se décomposer en chlore et en eau sous l'influence de la chaleur et surtout en présence de matières poreuses imprégnées de certains sels métalliques tels que le sulfate de cuivre.

Après avoir, dans une série de patientes recherches, déterminé les conditions les plus favorables à la décomposition du mélange d'acide chlorhydrique et d'air (1), M. Deacon a combiné ses appareils de la manière suivante :

L'acide chlorhydrique gazeux est produit, soit par un four à sulfate de soude ordinaire, soit, ce qui est préférable dans une petite exploitation, en le faisant dégager de l'acide chlorhydrique liquide brut.

A la sortie de l'appareil qui le produit, le gaz est mélangé immédiatement avec une quantité d'air contenant plus d'oxygène qu'il n'en faut pour convertir en chlore tout l'acide chlorhydrique en présence. Il traverse alors une série de tubes de fonte en forme d'U, et portés à une température convenable pour qu'il s'y échauffe suffisamment. La composition du mélange gazeux peut être à chaque instant contrôlée au moyen d'une petite pompe à air qui, à chaque coup de piston, refoule un volume donné de gaz dans une solution titrée de soude caustique colorée avec du tournesol.

Au sortir de ces tubes, les gaz arrivent à la partie supérieure d'une tour presque cubique, revêtue intérieurement de briques et maintenue à une température déterminée. Cette tour constitue un régulateur de température; mais, d'après les dernières indications de M. Deacon, elle n'est pas indispensable.

En sortant du régulateur, le mélange gazeux arrive dans le four à décomposition. Ce four est formé d'une boîte en fonte divisée par des cloisons horizontales en neuf chambres. Chacune de ces chambres est munie, à sa partie inférieure, d'une grille formant double fond; sur cette grille reposent dans les deux chambres inférieures des tubes en terre disposés verticalement et imprégnés d'une solution formée de 2 molécules de sulfate de cuivre et de 3 molécules de sulfate de soude. Les chambres supérieures sont remplies de fragments de brique ou de boulettes d'argile ($1^{cm}.5$ de diamètre), imprégnés des mêmes sels.

Les tuyaux de terre ont pour but d'arrêter le chlorure de fer soit sous forme de chlorure, soit sous forme d'oxyde lorsqu'il se trouve décomposé. Ce dépôt tombe au travers des tuyaux et de la grille et peut être alors enlevé de l'appareil. Cependant, dans ces derniers temps, on a pu supprimer sans inconvénient ces tuyaux, ainsi que les cloisons qui séparaient les neuf chambres. Tout le fourneau est entouré d'une chambre à air et celle-ci d'un revêtement en brique, traversé de conduits calorifères; cette disposition a pour but d'empêcher la perte de chaleur par rayonnement.

Les gaz qui sortent du four à décomposition sont un mélange de chlore, d'eau, d'azote, d'oxygène en excès et d'acide chlorhydrique non décomposé. On abaisse d'abord la température du mélange par un refroidissement au moyen de l'air, puis on condense le gaz chlorhydrique dans des appareils comme ceux décrits plus haut, mais chargés d'acide chlorhydrique étendu d'eau. On dessèche ensuite les gaz dans une colonne remplie de chlorure de calcium ou dans une tour à coke, dans laquelle circule de l'acide sulfurique concentré, et on les fait arriver alors dans les chambres à chlorure de chaux. Il est évident que cette dessiccation est inutile lorsque le chlore doit réagir sur un lait de chaux, comme cela a lieu dans la fabrication du chlorate de potasse.

La vitesse du gaz dans tout l'appareil est réglée par un aspirateur disposé à la suite des chambres à chlorure; on mesure cette vitesse au moyen d'un anémomètre construit par M. Hurter.

Le grand inconvénient du procédé Deacon est le grand volume de gaz sur lequel on opère, et, par suite, la grande dimension qu'il faut donner aux chambres à chlore. Pour obvier à cet inconvénient, M. Deacon enlève aux gaz leur chlore d'une façon systématique. Il les fait passer d'abord sur de la chaux presque saturée de chlore et s'arrange ensuite de façon qu'à mesure qu'ils contiennent moins de chlore, ils rencontrent de la chaux de moins en moins saturée de ce gaz. Il se sert pour cela d'une série de chambres distinctes; dès que, dans la première, la chaux est complètement saturée, on interrompt sa communication avec l'appareil, on fait arriver le gaz dans la chambre suivante, et après avoir remplacé dans la première

(1) Ces recherches, ainsi que les conclusions auxquelles elles ont conduit leur auteur, ont été publiées dans le *Moniteur scientifique*, en septembre 1874, p. 804.

le chlorure de chaux par de la chaux non encore chlorurée, on fait rentrer cette chambre dans le système, mais de telle sorte qu'elle soit la dernière, et ainsi de suite.

M. Deacon a proposé également de faire arriver les gaz chlorés dans une colonne dans laquelle tombe sans cesse, sur des plans inclinés, de la chaux en poudre; mais ce procédé ne semble pas susceptible d'être appliqué en grand.

Il y a cinq ans, lorsqu'il fut pour la première fois question du procédé Deacon, on doutait qu'il pût être mis en pratique. Aujourd'hui cependant il semble s'introduire de plus en plus dans l'industrie. Du moins il fonctionne en Angleterre dans treize fabriques et en Allemagne dans deux. D'après les communications de M. Deacon, 1,500 kilogrammes de sel marin fournissent, avec une consommation de 1,000 kilogrammes de charbon, 1,000 kilogrammes de chlorure de chaux à 35 pour 100.

D'autres procédés de fabrication du chlore ont été proposés d'une part par M. Mac-Farlane (1), de l'autre par M. Clemm (2). M. Mac-Farlane fait passer de l'air sur un mélange porté au rouge de sulfate de fer et de sel marin. Il se forme du sulfate de soude et du protochlorure de fer, que l'air convertit en oxyde de fer et en chlore. Le résidu, réduit par le charbon, cède ensuite à l'eau de la potasse caustique, et il reste du sulfure de fer susceptible d'être converti de nouveau en sulfate par l'oxydation. M. Clemm mélange du bioxyde de manganèse avec du chlorure de magnésium et dégage le chlore de ce mélange en le décomposant par de la vapeur d'eau surchauffée.

Quant à l'industrie du *chlorure de chaux*, à part les modifications que nous venons d'indiquer, elle est restée à peu près ce qu'elle était il y a dix ans. On a recherché la cause de certaines décompositions spontanées de ce produit, qui donne lieu quelquefois à des explosions. On a reconnu que dans ce cas le chlorure de chaux se décomposait en chlorure de calcium et en chlorate de potasse, en dégageant de l'oxygène. C'est ce gaz qui produisait l'explosion des vases dans lesquels était renfermé le chlorure de chaux. On est parvenu à éviter ces explosions en ne saturant pas la chaux jusqu'à la dernière limite, en ne mettant pas le chlorure en barils lorsqu'il vient d'être préparé et en ayant soin que ces barils ne soient pas trop humides.

Nous devons mentionner encore, au sujet du chlorure de chaux, qu'un grand nombre de mémoires ont été publiés dernièrement sur sa constitution. Ce sont ceux de MM. Kolb, Riche, Bobierre, Scheurer-Kestner, Tschigianjanz, Fricke et Reimer, Crace-Calvert, Göpner, etc. (3).

Chlorate de potasse. — La fabrication du chlorate de potasse est, en principe, très-simple : on sature de chlore un lait de chaux; on obtient du chlorure de calcium et du chlorate de chaux et on décompose ce dernier par le chlorure de potassium.

En Angleterre, la marche des opérations est la suivante, d'après M. Lunge (4) : Le lait de chaux est placé dans deux cylindres de fer garnis de plomb et munis d'agitateurs; ces deux cylindres communiquent ensemble et avec le générateur de chlore. Le gaz sature d'abord le liquide du premier cylindre, et ce ne sont que les portions non absorbées dans ce premier vase qui arrivent au contact du liquide du deuxième cylindre. Quand la saturation est complète dans le premier appareil, on en remplace le contenu par de nouveau lait de chaux et on dirige le courant de telle sorte qu'il traverse d'abord l'autre cylindre et ainsi de suite. La solution de chlorure de calcium et de chlorate de chaux présente une couleur rose qui est l'indice de la fin de l'opération, lorsque l'on prépare le chlore par le procédé Deacon et qu'elle ne peut pas provenir de manganèse entraîné. Ce liquide rose, une fois clarifié, est additionné de chlorure de potassium et évaporé jusqu'à une densité de 1.28; on le laisse alors cristalliser. Les premières eaux-mères sont évaporées de nouveau jusqu'à une densité de 1.35, et on obtient ainsi une deuxième quantité de cristaux de chlorate de potasse. Environ 12 pour 100 du chlorate en présence restent dans les eaux-mères.

---

(1) Mac-Farlane, *Journal de Dingler*, t. CLXXIII, p. 129.

(2) Clemm, *Journal de Dingler*, t. CLXXIII, p. 127.

(3) La plupart de ces mémoires ont été publiés dans ces dernières années dans le *Moniteur scientifique*.

(4) *Journal de Dingler*, t. CLXXXIX, p. 489.

Les cristaux obtenus contiennent encore du chlorure de calcium et du fer. Pour les purifier, on les dissout dans aussi peu d'eau que possible, on ajoute 2^{kr}.5 de carbonate de soude pour 10 hectolitres de liquide ; on laisse déposer le carbonate de chaux et l'oxyde de fer, et on fait cristalliser. On les dessèche alors ; les plus gros sont livrés directement au commerce, les plus fins réduits en poudre. Cette dernière opération donne quelquefois lieu à des explosions, aussi M. Lunge conseille-t-il d'obtenir la poudre de chlorate de potasse sous forme de cristaux très-ténus en agitant constamment le liquide pendant la cristallisation.

D'après des recherches de M. Hofbrecker, 100 parties de chlorate de potasse exigent pour leur fabrication :

Acide chlorhydrique à 20° Baumé	4431.0
Bioxyde de manganèse à 65 pour 100	772.0
Chaux	418.0
Chlorure de potassium à 92 pour 100	72.7
Charbon	2262.0

Les eaux potables,

Par M. le docteur Edward Frankland.

Extrait pour le *Moniteur scientifique* par M. Aug. Guerout.

L'étude des eaux potables est une des plus importantes au point de vue de l'hygiène publique ; en raison de la facilité avec laquelle elles peuvent être souillées par des déjections animales contenant des germes morbides, les eaux que nous buvons contribuent souvent pour une large part à la propagation des maladies contagieuses. Aussi s'est-on vivement préoccupé dans ces dernières années de l'étude des eaux destinées à l'alimentation et a-t-on été conduit à des résultats que nous allons relater dans les trois chapitres suivants :

1° Perfectionnements apportés à la méthode d'analyse des eaux potables ; 2° pureté de l'eau suivant son origine ; 3° purification des eaux.

I. — Perfectionnements apportés a la méthode d'analyse des eaux potables

Avant 1864, on possédait déjà des procédés satisfaisants pour déterminer la nature et la quantité de la plupart des éléments contenus dans les eaux destinées à l'alimentation (1). Seules les matières organiques dissoutes ne pouvaient, non plus que les nitrates et les nitrites, être dosées avec certitude. Comme la détermination de ces éléments est des plus importantes au point de vue hygiénique, on avait cherché dès longtemps à l'effectuer par des procédés simples et exacts. On avait recours, pour doser les matières organiques dissoutes, à deux procédés principaux : 1° détermination de la perte de poids que subit à la calcination le résidu solide de l'évaporation d'une quantité donnée d'eau ; 2° détermination de la quantité de liqueur titrée de permanganate de potasse que décolore un volume donné d'eau.

La première de ces méthodes ne présente aucune exactitude. La perte à la calcination peut en effet être due en totalité ou en partie à la volatilisation d'éléments minéraux, et, d'un autre côté, lorsqu'elle provient uniquement de la destruction des matières organiques, une partie de ces matières peut avoir été transformée en cyanures ou cyanates fixes, de telle sorte que le résultat obtenu se trouve trop faible. La deuxième méthode reposait, comme nous l'avons dit, sur l'action oxydante qu'exerce sur les matières organiques la solution de permanganate de potasse. Lorsque, par exemple, on additionne de permanganate une solution d'acide oxalique acidulée par l'acide sulfurique,

(1) Ces procédés se trouvent décrits dans la plupart des traités d'analyse chimique. Consulter aussi, sur ce sujet, le *Traité de chimie hydrologique de Lefort*, J.-B. Baillière et fils ; la brochure de MM. Boutron et Boudet sur l'hydrotimétrie ; deux articles publiés dans le *Moniteur scientifique*, 1874, p. 40 et 199 ; enfin un petit volume récemment paru chez Reinwald et Comp. : le *Guide pour l'analyse de l'eau au point de vue de l'hygiène et de l'industrie*, par le docteur E. Reichardt.

l'acide oxalique se transforme rapidement en acide carbonique et en eau, et l'on a déterminé par expérience que dans ce cas 8 parties d'acide oxalique cristallisé absorbent presque exclusivement 1 partie de l'oxygène du permanganate, qui, lui, se transforme en sulfate de manganèse. En même temps, le permanganate de potasse se décolore, et l'on reconnaît aisément que l'oxydation est terminée lorsqu'une nouvelle quantité de solution oxydante, ajoutée à la solution oxalique, ne perd plus sa couleur. Dans l'exemple que nous venons de prendre, la réaction s'opère avec la plus grande régularité; malheureusement toutes les matières organiques ne se comportent pas à l'égard du permanganate de la même façon que l'acide oxalique. Dans des expériences comparatives effectuées en opérant sur des eaux contenant des quantités connues des différentes matières organiques, on a reconnu en effet que ces diverses substances ne sont pas oxydées complétement par le permanganate de potasse, et que l'urée, l'acide hippurique et la créatine, substances qui se rencontrent le plus souvent dans les eaux souillées par des eaux d'égout, n'enlèvent au permanganate, après six heures de contact et dans les cas les plus favorables, que le cinquantième de la quantité d'oxygène nécessaire à leur complète oxydation. D'un autre côté, à poids égal, le nitrite de soude décompose le permanganate beaucoup plus rapidement que toutes les matières organiques essayées.

En présence de pareilles causes d'erreur, on dut chercher un procédé plus exact. Dès 1867, on pensa à opérer en déterminant directement les principaux éléments de la matière organique, l'oxygène et l'azote. Le procédé adopté fut le suivant: on évapore dans une capsule de verre 1 litre d'eau que l'on a additionné de 15 centimètres cubes d'une solution concentrée d'acide sulfureux. L'acide sulfureux décompose non-seulement les carbonates, mais encore les nitrates et les nitrites, et il se dégage dans le premier cas de l'acide carbonique, dans le second de l'azote. On recueille avec soin le résidu de l'évaporation, on le mêle avec de l'oxyde de cuivre, et on en opère la combustion dans un tube dans lequel on a fait le vide au moyen de la pompe à mercure de Sprengel. Les gaz dégagés sont recueillis dans un récipient disposé à cet effet. On obtient ainsi un mélange d'acide carbonique et d'azote dont l'analyse permet de calculer la quantité de carbone et d'azote contenus dans l'eau sous forme de matière organique. L'exactitude des résultats obtenus par cette méthode dépend de certaines précautions auxquelles on doit se conformer rigoureusement (1). Le maniement des appareils est assez compliqué et exige un expérimentateur habile; mais lorsque ces conditions sont remplies, le procédé donne, ainsi que nous l'a appris une pratique de sept ans, des résultats parfaitement satisfaisants.

On a proposé encore pour le dosage de l'azote contenu dans les eaux à l'état de matière organique une méthode beaucoup plus simple. Elle repose sur la remarquable transformation que subissent l'albumine et quelques autres matières organiques, lorsqu'on les fait bouillir pendant longtemps avec une solution alcaline de permanganate de potasse. Dans cette réaction, l'azote se trouve transformé en totalité ou en partie en ammoniaque. Malheureusement, il est rare que cette transformation soit complète, et, d'autre part, la proportion d'azote dégagé varie suivant la nature des matières azotées en présence. Cette proportion d'azote converti en ammoniaque varie, d'après les expériences qui ont été faites, entre la moitié et un peu moins du huitième de la teneur totale. La méthode ne paraît donc pas susceptible de fournir des résultats sur lesquels on puisse compter, et d'ailleurs elle ne donne aucune idée de la quantité de carbone que renferment les matières organiques de l'eau, quantité qu'il n'est pas moins utile de connaître que celle de l'azote (2).

---

(1) Voy. E. Frankland et E. Armstrong, *Chemical Society Journal*, t. XXI, p. 77; et Sutton, *Volumetric Analysis*, p. 255.

(2) M. Frankland, dans cette revue des méthodes employées pour doser la matière organique dans les eaux, a omis celle de M. Peligot qui détermine la matière organique après l'avoir précipitée par le perchlorure de fer, le sous-acétate de plomb ou un autre sel analogue. Cette méthode, toutefois, n'est pas exempt d'objections; par exemple, elle ne tient pas compte de l'acide carbonique absorbé par l'oxyde de fer hydraté.

Nous ajouterons que, bien que la méthode de M. Frankland donne, au point de vue scientifique, d'excellents résultats, elle exige des appareils trop compliqués et une trop grande habileté de main pour être à la

Quant à l'azote contenu dans les eaux, sous forme de nitrates et de nitrites, on ne connaissait pour sa détermination, avant 1864, aucune méthode digne d'être mentionnée ici.

Parmi les procédés qui ont été proposés depuis lors pour arriver à ce but, l'un est basé sur la transformation en bioxyde d'azote de l'azote des nitrates et des nitrites. Voici quelle en est la pratique : on arrose d'un peu d'eau le résidu solide de l'évaporation d'un demi-litre d'eau, et on le traite par un léger excès de sulfate d'argent pour transformer les chlorures en sulfates. On filtre le liquide, et on l'amène par évaporation au volume de 1 ou 2 centimètres cubes. On l'additionne d'un égal volume d'acide sulfurique concentré, puis on agite le tout violemment dans un tube de verre de forme convenable avec un peu de mercure. En quatre ou cinq minutes la réaction est terminée, et il ne reste plus qu'à faire passer le gaz dégagé dans une éprouvette graduée disposée sur la cuve à mercure. Comme le résidu d'évaporation provient d'un demi-litre d'eau, et que le bioxyde d'azote occupe un volume double de celui de l'azote qu'il contient, la simple lecture du volume du bioxyde d'azote dégagé donne le volume de l'azote contenu dans 1 litre d'eau sous forme de nitrates et de nitrites. Il est facile ensuite de transformer ce volume en poids. La présence des matières organiques dans l'eau ne diminue en rien l'exactitude de la méthode. Seule, la présence d'une forte proportion de matières salines (comme dans l'eau de mer ou les eaux minérales), la rend impraticable.

Un second procédé de dosage de l'azote des nitrates et nitrites consiste à transformer cet azote en ammoniaque, que l'on dose ensuite à l'aide du réactif de Nessler. Pour cela, on prend 200 centimètres cubes de l'eau à essayer, et on les additionne de soude caustique jusqu'à réaction fortement alcaline, on évapore rapidement le liquide jusqu'au volume de 70 centimètres cubes, et on le verse dans une éprouvette élevée dans laquelle se trouvent quelques fragments d'aluminium en feuilles. Au bout de cinq a six heures, tout l'azote des nitrates et des nitrites est converti en ammoniaque que l'on distille et que l'on dose par le réactif de Nessler. Le procédé est exact tant qu'il n'y a qu'une faible proportion de matières organiques en présence, mais, lorsqu'il s'en trouve une trop grande quantité, les résultats sont erronés parce que la matière organique, sous l'influence de l'alcali, donne elle-même lieu à un dégagement d'ammoniaque.

De nombreuses analyses, exécutées au moyen de ces procédés, ont montré que les matières animales provenant des égouts, des fosses d'aisances, des fumiers, ne s'oxydent que très-lentement lorsqu'elles sont mêlées à l'eau des ruisseaux, des rivières ou des lacs, mais que leur oxydation a lieu au contraire avec la plus grande rapidité au contact des pores d'un sol découvert. Lorsque l'oxydation est complète, ces matières organiques sont transformées en composés minéraux : le carbone se convertit en acide carbonique et l'hydrogène en eau, tandis que l'azote passe en partie à l'état d'ammoniaque, en partie à l'état d'acides nitrique et nitreux ; ces derniers se combinent avec les bases contenues dans le sol pour former des nitrates et des nitrites, et c'est pourquoi la présence de ces sels indique que l'eau a été avant son passage à travers le sol souillée de matières animales.

On a pensé qu'il y aurait quelque intérêt à pouvoir exprimer numériquement la valeur de cette impureté antérieure. Dans ce but, on a pris pour terme de comparaison la quantité moyenne d'azote combiné que tiennent en solution, d'après les analyses de MM. Hoffmann et Witt, 100,000 parties des eaux d'égout de Londres. Lorsque l'on évalue de cette façon la quantité de matières organiques précédemment contenues dans une eau, en la déduisant par le calcul de la proportion d'ammoniaque, de nitrates et de nitrites qu'elle renferme actuellement, il ne faut pas oublier que l'eau de pluie elle-même contient une certaine quantité de ces substances. De nombreuses analyses ont montré, en effet, que 100,000 parties d'eau de pluie contiennent en moyenne, sous forme d'ammoniaque, de nitrates et de nitrites, 0.32 parties d'azote, et, lorsque l'on retranche cette quantité de la quantité d'azote contenue sous la même forme dans une eau quelconque, il est rare qu'il y ait un reste ; ce reste, lorsqu'il y en

---

portée de tous ceux qui peuvent avoir à analyser des eaux. Le problème reste donc encore incomplétement résolu, et c'est aux chimistes qu'intéresse la question des eaux potables à chercher un procédé réunissant l'exactitude à la facilité d'exécution. A. G.

a un, représente l'azote dont la présence à l'état d'ammoniaque ou de produits nitreux est dû à l'oxydation de matières animales. Si, par exemple, on a trouvé qu'une eau contient dans 100,000 parties, à l'état d'ammoniaque, de nitrates et de nitrites, 0.326 parties d'azote, en retranchant de ce nombre 0.032, on a pour reste 0.294 qui représente l'azote existant précédemment à l'état de matière organique. Or, comme les eaux d'égout de Londres renferment $\frac{1}{10000}$ en moyenne d'azote à l'état de matière organique, il s'ensuit que 0.294 parties d'azote correspondent à 2.940 parties d'eau d'égout de Londres, et l'on exprime en conséquence le résultat de l'analyse en disant que l'eau essayée contient, dans 100,000 parties, le résidu minéralisé d'une quantité de matière animale correspondant à celle contenue dans 2.940 parties d'eau d'égout de Londres.

II. — Pureté de l'eau suivant son origine

Les eaux potables peuvent, avec avantage, être classées de la manière suivante :

1 — Eau de pluie.

2 — Eau courant à la surface des terrains montagneux.

a. — Provenant d'un sol non calcaire.

b. — Provenant d'un sol calcaire.

3 — Eau de la surface des terrains cultivés.

a. — Provenant d'un sol non calcaire.

b. — Provenant d'un sol calcaire.

4 — Eau de puits peu profond.

5 — Eau de puits profond.

a. — Provenant de couches non calcaires.

b. — Provenant de couches calcaires.

6 — Eau de source.

a. — Provenant de couches non calcaires.

b. — Provenant de couches calcaires.

L'examen des eaux de la Grande-Bretagne, par la *Rivers Pollution Commission*, peut servir de point de départ dans l'appréciation de la qualité des eaux suivant qu'elles proviennent de l'une ou de l'autre de ces sources. Les résultats de cet examen ne laissent aucun doute sur la question de savoir quelles sont les sources qui fournissent les meilleures eaux pour l'alimentation. D'après ces résultats, c'est l'eau de pluie qui contient le moins de matières minérales fixes, mais elle est loin, d'un autre côté, d'être la moins riche en matières organiques, qui constituent précisément les impuretés les plus nuisibles à la santé ; chaque goutte de pluie condense en effet dans sa masse toutes les poussières organiques contenues précédemment dans un volume d'air considérable. Lorsque l'eau de pluie est recueillie sur les toits de maisons éloignées des villes, lorsqu'on la conserve dans des réservoirs convenables, et que l'on a soin de la filtrer, elle constitue indubitablement une bonne eau potable; mais il est très-rare de rencontrer une eau de pluie qui remplisse ces conditions. Lorsqu'au contraire l'eau de pluie provient de la surface d'un terrain non cultivé, lorsqu'on la recueille dans des lacs ou des étangs, et que l'on prend soin de la filtrer à travers une couche de sable, elle présente alors toutes les qualités requises pour les besoins du ménage aussi bien que pour ceux de l'industrie. Telle est l'eau qui sert à l'alimentation de beaucoup des grandes villes de l'Angleterre et de l'Écosse. Le sol sur lequel l'eau de pluie se trouve rassemblée doit de préférence ne pas être calcaire; car, dans ce cas, l'eau peut servir à la lessive ainsi qu'aux principaux usages industriels. Elle est presque toujours saine, mais elle a quelquefois un peu de mauvais goût provenant d'une petite quantité de matières humiques dissoutes. On peut cependant remédier en grande partie à cet inconvénient par l'emploi de filtres de sable, et c'est ainsi que l'on purifie l'eau que Liverpool tire des pentes du pic de Rivington.

S'il suffit ainsi d'une couche de sable de quelques pieds pour purifier presque complète-

ment l'eau, et lui enlever la majeure partie de la matière organique qu'elle tient en solution, on conçoit que l'eau des puits ou des sources profondes, qui a traversé d'épaisses couches de terrain, se trouve encore plus exempte de substances organiques. Dans ce cas, une grande partie de l'effet produit est due à cette action oxydante d'un sol poreux et aéré, si puissante que, comme on le verra plus loin, elle parvient, dans des conditions même beaucoup moins favorables que celles-ci, à purifier presque complétement les eaux d'égout. Aussi les eaux de pluie ou de sources profondes contiennent-elles fort peu d'impuretés organiques.

Les eaux qui ont traversé un terrain cultivé sont toujours plus ou moins souillées par les matières organiques des engrais. Telles sont les eaux des fleuves et des rivières à une certaine distance de leur source. Lors même qu'elles ne reçoivent les eaux d'aucun égout, elles sont impropres à l'alimentation, et leur usage comme eau potable est dangereux. Il en est de même, à un plus haut degré encore, de l'eau des puits peu profonds, quelle que soit la formation géologique d'où elle provient, surtout lorsque les puits se trouvent, comme cela a lieu le plus souvent, dans le voisinage d'égouts ou de fosses d'aisances. Il est certain que dans un grand nombre de cas les épidémies qui se sont déclarées dans les villes ou les villages ont été causées par l'emploi de pareilles eaux.

Au point de vue de l'hygiène, du goût et de l'application aux usages culinaires, les eaux peuvent donc être classées comme il suit :

Eaux saines.....	1. Eau de source.....	Très-bon gout.
	2. Eau de puits profond.....	
	3. Eau de la surface des terrains montagneux.	
Eaux suspectes...	4. Eau de pluie.....	Assez bon goût.
	5. Eau provenant des terrains cultivés.....	
Eaux dangereuses.	6. Eau de rivière souillée par des eaux d'égout.	Bon goût.
	7. Eau de puits peu profond.....	

Pour les usages alimentaires, la préférence devra toujours être donnée aux eaux de source et de puits profond, parce que ces eaux, outre qu'elles sont toujours parfaitement claires, ont une température très-régulière qui en été les rend fraîches et en hiver les empêche de se congeler trop rapidement.

Les observations qui précèdent s'appliquent exclusivement aux eaux destinées aux usages culinaires. Mais une grande quantité de l'eau que l'on consomme est employée soit à la lessive, soit aux usages industriels, et, dans ce cas, l'eau doit avant tout ne pas être dure. Le peu de dureté d'une eau n'est pas toujours en rapport avec sa potabilité; aussi, au point de vue des usages industriels, les eaux doivent-elles être classées d'une autre manière que lorsqu'on les considère au point de vue de l'alimentation. Les moins dures tiennent alors le premier rang comme le montre le tableau suivant :

1. Eau de pluie.
2. Eau de la surface des terrains montagneux.
3. Eau de la surface des terrains cultivés.
4. Eau de rivière souillée par des eaux d'égout.
5. Eau de source.
6. Eau de puits profond.
7. Eau de puits peu profond.

Les intérêts des blanchisseurs et des fabricants sont donc en opposition avec ceux des propriétaires. Ces derniers rechercheront une eau saine et de bon goût, tandis que les premiers donneront la préférence à une eau peu agréable au goût et même malsaine, si elle n'est pas calcaire. Ceux qui sont chargés de la distribution de l'eau dans les villes devront dès-lors chercher à concilier tous les intérêts. Le procédé de Clarke, pour la précipitation de la chaux dans les eaux, leur fournira le moyen de rendre propres au blanchissage et aux usages industriels les eaux, de source et de puits profond, et cela sans leur enlever leur bon goût et leurs qualités au point de vue hygiénique.

Les recherches de la *Rivers pollution Commission* ont montré également l'influence qu'exercent sur les propriétés et la composition des eaux les différentes roches avec lesquelles elles

se trouvent en contact. Dans le cas des eaux qui coulent à la surface du sol, l'influence de la nature du terrain est plus ou moins amoindrie par la végétation qui le couvre. Il en résulte que ces eaux se trouvent très-différentes au point de vue des sels qu'elles renferment, mais contiennent toutes à peu près la même quantité de matières organiques et, par suite, présentent sensiblement le même degré de potabilité. Il en est autrement pour les eaux qui traversent des couches épaisses d'une roche quelconque; lorsqu'on les recueille ensuite à l'état d'eau de source ou de puits profond, leur composition dépend essentiellement de la nature du terrain qu'elles ont traversé. Ainsi les terrains et les roches qui cèdent à l'eau d'autres sels que ceux de potasse ou de soude la rendent plus ou moins dure. Les sels dont se charge alors l'eau sont presque toujours des carbonates et sulfates de chaux et de magnésie, de sorte que la craie, le calcaire, la dolomie et le gypse sont les roches auxquelles les eaux doivent leur dureté.

La composition de l'eau est encore influencée par l'état physique des couches qu'elle traverse lorsque, par exemple, elle s'écoule au travers d'un terrain ayant subi des bouleversements et rempli de fissures et de crevasses, sa composition, après son passage à travers un pareil terrain, diffère peu de celle qu'elle présentait à la surface du sol, et elle conserve encore la plupart des impuretés qu'elle contenait précédemment. Quand, au contraire, l'eau a à traverser une roche uniformément poreuse, la matière organique qu'elle contient se trouve oxydée peu à peu et convertie en composés minéraux inoffensifs; les roches qui possèdent au plus haut degré cette propriété si précieuse et fournissent par conséquent des eaux claires, de bon goût et parfaitement potables sont : la craie, l'oolite, le green sand et le nouveau grès rouge conglomératique.

III. — Purification des eaux

On a souvent prétendu, mais sans en donner la preuve, que la matière organique des eaux d'égout et autres liquides, qui apportent des impuretés dans les cours d'eau, s'oxyde rapidement pendant son passage dans ces cours d'eau, et que; en supposant l'eau d'égout mêlée à vingt fois son volume d'eau de rivière, la matière organique qu'elle contenait se trouve complétement oxydée et détruite lorsque l'eau a parcouru environ 12 milles anglais (19 kilomètres). La *Rivers pollution Commission* a voulu s'assurer expérimentalement de l'exactitude de cette assertion. Quelques cours d'eau de la Grande-Bretagne se trouvaient dans des conditions favorables à ces expériences. La *Mersey*, par exemple, après avoir reçu au-dessus du pont de *Stretford-Road*, près de Manchester, les eaux d'égout de plusieurs villes et d'un certain nombre de fabriques, parcourt, jusqu'à sa réunion avec l'*Irwell*, un espace de 13 milles (21 kilomètres sans recevoir aucune autre impureté.

L'*Irwell*, de son côté, après avoir traversé Manchester, franchit une digue à Throstlenest et parcourt ensuite, avant de se réunir à la *Mersey*, 11 milles (17 kilomètres $^1/_2$) sans recevoir d'eaux d'égout ou autres liquides analogues. Une portion de la rivière *Darwen* se trouve également dans les mêmes conditions.

On conçoit que pour éclaircir le point en litige il n'y avait qu'à analyser l'eau en la puisant d'abord à l'endroit où elle venait d'être souillée d'impuretés, puis au point où, après un parcours d'une douzaine de milles anglais, elle était *censée* privée de ses matières organiques. On a dû, bien entendu, dans l'interprétation de l'analyse, ne pas perdre de vue que la composition de l'eau d'un fleuve ou d'une rivière subit, dans son parcours, des variations assez considérables. D'un autre côté, il est impossible de suivre sur un parcours de plusieurs milles *la même* masse d'eau, puisque les différentes parties de la section du courant se meuvent avec des vitesses différentes, et que par suite une masse d'eau comprise entre deux sections données ne peut pas conserver son identité. Enfin, l'eau pure apportée par les affluents qui se trouvent entre les deux points où se font les prises d'essai vient modifier plus ou moins la composition de l'eau.

Malgré ces complications, les résultats des analyses conduisirent nettement à cette conclusion que, même dans les conditions les plus favorables, la quantité de matière organique contenue dans le courant ne diminue que dans une très-faible proportion.

Dans le but d'étudier cette question d'une manière plus approfondie et se mettre à l'abri de l'incertitude résultant des variations dans la composition des eaux de rivière, on a opéré sur 1 volume d'eau d'égout de Londres filtré et mélangé avec 9 volumes d'eau ordinaire. L'analyse de ce mélange démontra qu'il contenait sur 100,000 parties, et à l'état de matières organiques :

Carbone.....	0.264 parties.
Azote.....	0.081 —

Le liquide fut alors agité fortement et soumis pendant plusieurs jours consécutifs à l'action de l'air et de la lumière. On y arrivait en le faisant tomber à l'aide d'un syphon d'un vase dans un autre sous forme de filet mince et d'une hauteur de 1 mètre. Au bout de quatre-vingt-seize heures 100,000 parties de liquide contenaient :

Carbone.....	0.250 parties.
Azote.....	0.058 —

et même au bout de cent quatre-vingt-douze heures la matière organique non décomposée était représentée encore par :

Carbone.....	0.200 parties.
Azote.....	0.054 —

La température de l'air, pendant les expériences, était d'environ 20 degrés. Ces résultats représentent approximativement l'altération que subirait pendant un parcours de 96 et 192 milles l'eau d'une rivière qui contiendrait 10 pour 100 d'eau d'égout et qui coulerait avec une vitesse d'un mille à l'heure. Cette altération est exprimée dans le tableau suivant :

PERTE en MATIÈRE ORGANIQUE	PERTE SUR 100,000 PARTIES D'EAU		PERTE SUR 100 PARTIES DE MATIÈRE ORGANIQUE	
	CARBONE	AZOTE	CARBONE	AZOTE
Pendant un parcours de 96 milles (154 kilomètres 1/2), avec une vitesse de 1 mille (1 kilomètre 1/2) à l'heure.....	0.017	0.023	6.4	28.4
Pendant un parcours de 192 milles (309 kilomètres), avec une vitesse de 1 mille à l'heure.....	0.067	0.027	25.1	33.3

Des expériences semblables exécutées avec de l'eau mélangée d'urine conduisirent à un résultat analogue.

Enfin, l'examen des gaz que tient en dissolution l'eau souillée de matières organiques vint confirmer encore ces résultats. L'oxydation des matières organiques dans l'eau s'opère principalement, non pas sous l'influence de l'oxygène de l'air, mais par l'intermédiaire de l'oxygène dissous. Si donc on renferme dans un flacon bien bouché de l'eau souillée de matières organiques, la diminution progressive de l'oxygène dissous indique exactement le progrès de l'oxydation. Un certain nombre de flacons bien bouchés furent ainsi remplis d'eau de la Tamise, mêlée avec 5 pour 100 d'eau d'égout. Ces flacons furent exposés à la lumière diffuse à une température de 17 degrés et toutes les vingt-quatre heures on examinait le contenu de l'un d'eux. Au moment du mélange 100,000 parties contenaient :

Carbone.....	2.099 parties.
Azote.....	0.207 —

Les quantités d'oxygène dissous dans 100,000 parties du liquide furent les suivantes :

Au moment du mélange	0.946
Au bout de vingt-quatre heures	0.803
— de quarante-huit heures	0.616
— de quatre-vingt-seize heures	0.315
— de cent vingt heures	0.205
— de cent quarante-quatre heures	0.080
— de cent soixante-huit heures	0.036

Ces nombres montrent que, par un temps chaud, l'oxydation des matières animales de l'eau d'égout est excessivement lente; et en les prenant pour point de départ, et en supposant même que l'oxygène se renouvelle et que l'oxydation se fasse avec le maximum de vitesse, on a pu calculer que pendant cent soixante-huit heures l'eau d'égout ne perdrait que 62,3 pour 100 de sa matière organique. Encore n'arrive-t-on à ce résultat qu'en admettant que tout se passe dans des conditions exceptionnellement favorables.

Les résultats de ces différentes recherches mettent donc hors de doute l'inexactitude de l'assertion énoncée au commencement de ce paragraphe et montrent bien qu'il est impossible de déterminer quel espace doit parcourir un cours d'eau pour que les matières organiques qu'il contient se trouvent complétement détruites.

Mais si le contact seul de l'air est dans la pratique presque sans influence sur les matières organiques des eaux, il n'en est pas de même lorsque l'eau se trouve en contact en même temps avec l'air et avec une substance poreuse. Ainsi, la filtration sous ses différentes formes diminue dans une forte proportion la quantité des matières organiques contenues dans une eau; les eaux naturelles les moins chargées d'impuretés organiques doivent cette propriété à ce qu'elles ont filtré à travers une couche de terrain poreux d'une certaine épaisseur. Il y a une grande différence entre cette filtration naturelle et la filtration au travers d'une couche de sable de quelques pieds d'épaisseur, et pourtant cette dernière exerce sur la composition des eaux une influence remarquable. Outre qu'elle retient les matières en suspension, cette filtration diminue notablement la quantité de matière organique contenue dans l'eau. Ainsi l'eau de la Tamise qui contenait, avant la filtration, sur 100,000 parties :

Carbone	0.325 parties.
Azote	0.046 —

ne contenait plus après que :

Carbone	0.238 parties.
Azote	0.032 —

La filtration au travers d'une couche de 2 mètres de terre poreuse ordinaire est bien préférable à l'emploi du sable, lorsqu'on a soin d'interrompre l'opération toutes les six heures pour aérer la couche filtrante. Ainsi, une eau d'égout, préalablement précipitée par la chaux, fut filtrée de cette manière, elle contenait à l'état de matières organiques dissoutes :

	Carbone.	Azote.
	—	—
Avant la filtration.	1.282	0.952
Après —	0.123	0.031

La filtration en grand des eaux destinées à l'animentation est loin de purifier l'eau d'une façon régulière; aussi, dans les villes dans lesquelles l'eau est ainsi filtrée, les habitants ont-ils l'habitude de la soumettre chez eux à une seconde filtration. Les meilleures substances à employer dans ce cas, au point de vue de la destruction des matières organiques, sont le noir animal et l'éponge de fer. De l'eau analysée avant et après son passage au travers d'un filtre à noir servant à une famille de neuf personnes a donné les résultats suivants :

	Carbone.	Azote.
	—	—
Avant la filtration.	0.129	0.023
Après —	0.029	0.007

Un filtre au noir a perdu son action au bout de quatre mois.

Les résultats sont encore plus frappants avec l'éponge de fer préparée en réduisant a une basse température l'hématite par le charbon, et dont l'emploi a été récemment proposé par

le professeur G. Bischof (1). Après un usage de huit mois, un petit filtre à éponge de fer purifie encore l'eau d'une façon très-satisfaisante, comme le montrent les résultats de l'analyse suivante :

Eau de la Tamise.	Carbone.	Azote.
Avant la filtration.	0.210	0.032
Après —	0.048	0.009

Mais malgré cette purification chimique satisfaisante de l'eau souillée de déjections animales, on n'est jamais sûr qu'une eau ait perdu toute propriété de transmettre les maladies épidémiques. Ce n'est que lorsqu'on aura renoncé à la déplorable habitude d'employer aux usages alimentaires de l'eau souillée de pareilles impuretés que le genre humain pourra se considérer comme à l'abri de la propagation des épidémies par les eaux destinées à l'alimentation.

Fabrication de l'acide sulfurique (2).

Par M. R. Hasenclever, directeur de l'usine de Stolberg.

(Extrait pour le *Moniteur scientifique*, par M. Nœlting.)

Bien que, dans la fabrication de l'acide sulfurique, les pyrites remplacent de plus en plus le soufre, l'exportation de ce métalloïde de Sicile n'a pas diminué ces dernières années, vu son emploi contre la maladie de la vigne et pour la fabrication toujours croissante de l'outremer et de la poudre. Les chiffres suivants en font foi. L'exportation était, en

1862	de	143,323	tonnes.
1863	—	147,035	—
1864	—	139,841	—
1865	—	138,232	—
1866	—	179,110	—
1867	—	192,320	—
1868	—	172,387	—
1869	—	170,141	—
1870	—	172,751	—
1871	—	171,236	—

L'importation en pyrites et soufre dans la Grande-Bretagne s'éleva, pendant ces mêmes années, aux chiffres suivants :

	PYRITES PROVENANT DE								SOUFRE PROVENANT DE SICILE
	NORVÈGE	ALLEMAGNE	BELGIQUE	PORTUGAL	ESPAGNE	ITALIE	DIVERS AUTRES PAYS	TOTAL	
1862	4975	6817	9860	53296	33717	»	2187	110852	54200
1863	6736	15409	12059	109180	33213	»	2628	179225	43060
1864	16087	12751	7069	118489	15529	»	1065	170990	40420
1865	22229	14727	2121	137787	16393	»	369	193626	49840
1866	38262	21574	4006	165993	11910	1226	1625	244596	62850
1867	77895	34592	2299	105556	50222	»	2134	172698	59270
1868	63007	41559	»	75883	47458	794	1019	229720	64080
1869	63091	13983	»	140805	99648	»	2420	319947	51580
1870	67464	14914	»	174459	150996	»	3676	411512	54120
1871	74416	12809	»	120573	242163	»	4581	454542	»
1872	71665	5682	»	180329	257429	»	2521	517626	»

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1874, p. 49 : *De la purification de l'eau et de l'action de l'éponge de fer sur l'eau impure*, par M. le docteur G. Bischof.

(2) Ce chapitre est précédé, dans le rapport de M. Hofmann, d'un article de M. Bartaglia, qui n'est autre

La France tire ses pyrites surtout de Chessy et Saint-Bel, près de Lyon ; dans le Nord, on emploie aussi, mais en quantité moindre, des pyrites belges. L'Allemagne les tire principalement des mines des corporations Sicilia et Siegena, près de Siegen ; les mines des bords du Rhin, de Schwelna, du Rammelsberg, dans le Harz, etc., en fournissent des quantités moins importantes.

La production en tonnes de ces différentes mines s'éleva aux chiffres suivants :

	BELGIQUE	CHESSY et SAINT-BEL (près de Lyon)	GOSLAR (dans le Harz)	SIEGEN	MINES DE LA PRUSSE AUTRES QUE SIEGEN et GOSLAR
1862	»	45973	»	14850	7461
1863	36244	59699	»	28765	5934
1864	28956	61103	»	29115	3437
1865	31818	63518	»	34060	4187
1866	55004	65222	»	50875	4302
1867	41298	75653	1599	71835	4756
1868	37933	75656	2635	90100	3953
1869	31670	91020	2689	64789	6394
1870	28665	63464	3225	92048	3191
1871	42272	68797	3324	110432	4574
1872	40932	99000	3640	144745	964
1873	»	127000	1217	123172	3748

Les fours à pyrites ayant été traités dans le rapport de M. Kopp et dans divers articles du *Moniteur*, nous n'en dirons plus rien et passerons à la

Détermination du soufre dans les pyrites. — Pour doser exactement le soufre des pyrites grillées, on chauffe la matière finement pulvérisée dans un ballon avec un mélange de deux parties d'acide nitrique et d'une partie d'acide chlorhydrique, on évapore à sec et on reprend par un peu d'acide chlorhydrique pour chasser l'excès d'acide nitrique. En traitant après le résidu par l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique, les sulfates formés se dissolvent et on dose, d'après la méthode ordinaire, l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte.

Pour l'industrie, ce procédé est trop long, aussi en a-t-on proposé plusieurs autres. M. Pelouze conseilla, en 1861, de chauffer la pyrite au creuset de platine avec du chlorate de potasse et une quantité connue de carbonate de soude pur, pour transformer le soufre en sulfate de soude, de dissoudre dans l'eau et de déterminer alcalimétriquement l'excès du carbonate de soude. D'après des essais comparatifs de M. Kolb, cette méthode ne donne pas des résultats exacts; il proposa de chauffer le minerai avec 5 grammes de carbonate de soude et 50 grammes d'oxyde de cuivre, reprendre par l'eau, filtrer et déterminer volumétriquement l'excès de carbonate de soude.

Dans les usines de Freiberg, on mélange 1 gramme du minerai finement pulvérisé avec 3 grammes de carbonate de soude sec et une quantité égale de salpêtre. On chauffe au rouge ce mélange contenu dans une capsule en fer dans une moufle, on dissout dans l'eau chaude, on filtre dans un verre contenant de l'acide chlorhydrique pour saturer l'excès de carbonate de soude, on fait bouillir pour chasser l'acide carbonique et on dose l'acide sulfurique au

---

chose que le résumé d'un Mémoire de M. Lorenzo Parodi, *Sur l'industrie du soufre en Sicile*. Le *Moniteur scientifique* ayant déjà publié une analyse très-complète du même Mémoire, nous y renvoyons le lecteur (*Moniteur scientifique*, 1874, septembre, p. 816). Voir également l'article Soufre qui vient de paraître dans le 21e fascicule du *Dictionnaire de chimie*, de Wurtz, et dont la rédaction, très-complète, est due à *feu* Émile Kopp.

moyen d'une dissolution de chlorure de baryum titrée de telle façon qu'un centimètre cube corresponde à 2 pour 100 de soufre.

Utilisation des résidus de pyrites. — La Société de Saint-Gobain, Chauny et Lirey avait exposé du fer préparé avec des résidus ne contenant pas de cuivre. La désulfuration, assez complète pour permettre l'emploi métallurgique de la pyrite, avait été obtenue en laissant refroidir les pyrites en couches minces à l'air, et en les soumettant à un grillage réitéré dans un four de Perret, en mettant sur les plaques alternativement des couches de pyrites fraîches et grillées; le soufre de ces dernières est alors complétement brûlé par les gaz chauds provenant des premières.

En 1859, M. Hist, le premier, constata la présence du zinc dans les pyrites de la mine *Sicilia*. M. P.-W. Hofmann trouva que, dans les résidus du grillage, le zinc est contenu à l'état de sulfate, et il l'en retire en les épuisant méthodiquement par l'eau. La dissolution a un poids spécifique de 1.25 et ne contient, outre de petites quantités de sulfate de fer, que du sulfate de zinc. On la chauffe à 40 degrés et on l'additionne d'une quantité de sel marin telle qu'il y en ait un équivalent pour chaque équivalent de sulfate de zinc. De cette manière, on obtient une dissolution d'un poids spécifique de 1.38 qui, par le refroidissement, laisse cristalliser du sulfate de soude en quantité suffisante pour couvrir tous les frais. On évapore les eaux-mères jusqu'à une densité de 1.60 et on livre au commerce sous forme liquide ou solide le chlorure de zinc ainsi obtenu, qui ne renferme plus que des traces de sulfates et de fer. MM. Wedding et Ulrich décrivent le traitement qu'on fait subir en Angleterre aux résidus de pyrites. En moyenne ces résidus contiennent 3.66 pour 100 de soufre, 58.25 pour 100 de fer et 4.14 pour 100 de cuivre. On les pulvérise, puis on les additionne de 15 à 20 pour 100 de chlorure de sodium et on les soumet dans une moufle à un grillage chlorurant. Les gaz qui se dégagent sont absorbés dans une tour à coke à travers laquelle coule de l'eau et fournissent un mélange d'acides chlorhydrique et sulfurique étendus. Dans cette opération, le cuivre passe à l'état de chlorure soluble et on l'extrait d'abord par l'eau, puis par l'acide obtenu dans la tour à condensation, on le précipite ensuite par le fer. Après neuf lévigations, les résidus ne contiennent plus que 0.08 à 0.2 pour 100 de cuivre et 0.16 à 0.25 pour 100 de soufre et sont traités alors, dans les hauts-fourneaux, sous le nom de *purple ore* ou *blue bility* pour donner du fer. Une partie en est employée pour revêtir à l'intérieur les fours de puddlage, et une autre plus petite est réduite par le charbon à l'état de fer spongieux et sert à précipiter le cuivre.

M. Claudet retire l'argent de ces résidus en précipitant par l'iodure de potassium le chlorure d'argent contenu dans les dissolutions salines. Une tonne de minerai donne 11^{gr}.6 d'argent, ce qui équivaut à un bénéfice net de 2 fr. 50; l'usine de Widnes réalise ainsi par an un bénéfice de 75,000 francs. Le traitement peut s'appliquer à des minerais ne contenant que 0.027 pour 100 d'argent.

Les fabriques de produits chimiques d'Aussig et de Griesheim avaient exposé, à Vienne, du thallium en quantité considérable. On l'obtient, d'après M. Max Schaffner, en épuisant la poussière des chambres de plomb par l'eau acidulée et précipitant de la dissolution filtrée le thallium à l'état de chlorure encore impur. On lave le précipité à l'eau froide et, en le chauffant avec l'acide sulfurique concentré, on le transforme en sulfate qu'on dissout, filtre et précipite de nouveau par l'acide chlorhydrique. Ce chlorure, assez pur déjà, est de nouveau transformé en sulfate, et le métal précipité par le zinc. Le thallium spongieux ainsi obtenu est desséché entre des feuilles de papier buvard et fondu au-dessus d'une lampe à gaz dans un creuset en porcelaine, dans lequel on fait passer un courant d'hydrogène ou de gaz d'éclairage.

D'autres sulfures que les pyrites de fer servent aussi à la fabrication de l'acide sulfurique. A Freiberg et au Harz, on emploie à cet usage la galène qu'on grille dans de grands fours contenant 125,000 kilogrammes; à Chessy, à Oker, dans le Harz, à Mansfeld et à Swansea on emploie les pyrites de cuivre; chez M. Lawes, à Barking-Creek, à l'usine d'Aubervilliers de la Société de Saint-Gobain, chez M. Seybel à Liesing près de Vienne, chez MM. Kunheim et Comp., à Berlin, et peut-être dans d'autres fabriques encore on utilise la masse de Laming

(oxyde de fer ayant servi à la désulfuration du gaz d'éclairage). Plus importante que toutes ces matières est sans doute la blende, dont la désulfuration a été rendue assez complète par le four de MM. Hasenclever et Helbig.

Théorie de la formation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb. — M. Verstraet a proposé de remplacer les chambres par des appareils à colonnes en argile; comme toutes les propositions antérieures, celle-ci n'a acquis aucune importance dans la pratique.

M. Reich dose l'acide sulfureux dans les gaz provenant du grillage en les faisant passer dans une dissolution d'iode dans l'iodure de potassium à titre connu, additionnée d'un peu d'amidon jusqu'à ce que le liquide soit décoloré. Si l'on mesure le volume du gaz passant, on peut calculer sa teneur en acide sulfureux.

M. Gerstenhœfer, en 1866, et plus tard M. Schwarzenberg, ont établi par le calcul la composition la plus favorable des gaz. D'après M. Schwarzenberg, les gaz contiennent à la sortie encore 5 volumes d'oxygène quand on travaille avec le soufre, et 6.4 quand on emploie les pyrites. La composition des gaz à l'entrée des chambres doit être alors dans le premier cas :

11.23 volumes d'acide sulfureux.
9.77 — d'oxygène.
79.00 — d'azote.

et dans le second :

8.59 volumes d'acide sulfureux.
9.87 — d'oxygène.
81.54 — d'azote.

Comme 1,000 grammes de soufre à l'état naturel demandent pour être brûlés 6,199 litres d'air (à 0 et à une pression de 760 millimètres), tandis que 1,000 grammes de soufre à l'état de bisulfure de fer Fe^2S^5 en réclament 8,144, c'est-à-dire $\frac{8,144}{6,199} = 1,314$ fois autant ; les chambres doivent, dans le second cas, être aussi 1,314 fois plus grandes.

D'après M. Gerstenhœfer, qui admet à la sortie dans les deux cas une teneur constante de 6 volumes d'oxygène, la composition serait dans les mêmes circonstances :

10.65 volumes d'acide sulfureux.
10.35 — d'oxygène.
79.00 — d'azote.

et :

8.80 volumes d'acide sulfureux.
9.60 — d'oxygène.
81.60 — d'azote.

La teneur en oxygène des gaz à leur sortie serait, d'après les communications de divers auteurs, assez variable. D'après M. R. Wagner, 2 à 3 pour 100; d'après M. Scheurer-Kestner, 6 pour 100. M. Winkler et M. Max Liebig ont décrit des appareils propres à doser rapidement l'oxygène dans ces gaz.

De nombreux travaux ont été publiés sur la théorie de la formation de l'acide sulfurique.

M. Weber a analysé les cristaux des chambres de plomb et leur a assigné la formule $H^2SO^4 + N^2O^3SO^3$ ou, en dédoublant, $HSNO^5$, qui a été confirmée plus tard par d'autres chimistes.

M. Kolb, se rangeant à l'opinion de M. Peligot, donne, pour les réactions qui se passent dans les chambres de plomb, les équations suivantes :

$$N^2O^5 + SO^2 + H^2O = N^2O^4 + H^2SO^4$$
$$2N^2O^4 + H^2O = N^2O^3 + 2(HNO^3)$$
$$3N^2O^3 + H^2O = 4NO + 2(HNO^3)$$
$$2NO + 2O = N^2O^4$$

M. Winkler pense que, par la réaction entre l'acide sulfureux, l'acide hypoazotique et l'eau, il se produirait une combinaison d'acide sulfurique avec l'acide azoteux qui formerait les brouillards blancs qu'on voit descendre vers le fond de la chambre; là, l'acide étendu des

chambres la décomposerait en acide sulfurique et acide azoteux. Celui-ci oxyderait une nouvelle quantité d'acide sulfureux et passerait à l'état de bioxyde d'azote, qui, transformé par l'oxygène en acide hypoazotique, rentrerait alors dans la circulation.

M. Hasenclever admet qu'en présence de la vapeur d'eau l'acide sulfureux et l'acide azoteux forment de l'acide sulfurique et du bioxyde d'azote; et que celui-ci, oxydé par l'air à l'état d'acide azoteux, transforme de nouvelles quantités d'acide sulfureux en acide sulfurique. En effet, d'après M. Weber, le bioxyde d'azote en présence de l'acide sulfurique hydraté se transforme en acide azoteux et non en acide hypoazotique, même s'il y a excès d'oxygène, et M. Winkler a trouvé que les gaz à la sortie des chambres de plomb, avant d'entrer dans l'appareil de Gay-Lussac, contenaient surtout de l'acide azoteux.

Aucune de ces différentes théories n'est encore définitivement démontrée.

Les pertes en vapeurs nitreuses sont expliquées par les ingénieuses expériences de MM. Kuhlmann et P.-W. Hofmann (voir le Rapport de M. Kopp).

M. Winkler publia, en 1867, des recherches intéressantes sur les réactions qui se passent dans l'appareil de Gay-Lussac; ces recherches le conduisirent aux résultats suivants :

a. — Le bioxyde d'azote n'est pas absorbé par l'acide sulfurique monohydraté.

b. — La combinaison de l'acide sulfurique monohydraté avec l'acide azoteux s'effectue vivement et avec dégagement de chaleur; le composé formé est assez stable : une élévation de température même considérable ne le détruit point, mais l'eau le décompose immédiatement. A l'état solide il forme les cristaux des chambres de plomb; il existe en dissolution et se trouve dans l'acide sulfurique sortant de l'appareil de Gay-Lussac. Le bioxyde d'azote et l'oxygène même en excès forment, en présence de l'acide sulfurique, non de l'acide hypoazotique, mais de l'acide azoteux.

c. — L'acide hypoazotique liquide ou gazeux peut s'unir à l'acide sulfurique, mais le composé formé, en admettant qu'il y ait vraiment combinaison chimique, est très-instable. Il est décomposé par la chaleur et l'acide hypoazotique se dégage inaltéré, ou bien se scinde en acide azoteux qui se combine avec l'acide sulfurique et en oxygène qui se dégage, suivant le degré de concentration de l'acide sulfurique primitivement employé.

d. — Les acides sulfurique et azotique paraissent ne donner que des mélanges mécaniques qui par la chaleur se décomposent en acide azotique, oxygène et acide sulfazotique.

e. — Les acides azoteux et sulfureux fournissent en présence de l'humidité de l'acide sulfurique et du bioxyde d'azote.

f. — L'acide hypoazotique forme, au contact de l'acide sulfureux humide, de l'acide sulfazotique solide et cristallisé.

Il y a dix ans, la plupart des fabriques n'avaient pas encore de tours de Gay-Lussac; maintenant on a surmonté les difficultés dues au dégagement irrégulier des gaz provenant du grillage des pyrites et ces appareils fonctionnent avec succès dans un grand nombre d'usines.

Autrefois on décomposait l'acide sulfazotique par la vapeur dans un tambour; comme ces appareils sont sujets à des réparations fréquentes, on le laisse, dans certaines usines, couler en cascade sur des piles de vases en terre disposées à l'intérieur des chambres où il est décomposé par l'eau. Depuis quelque temps on emploie avec succès la tour de Glover à cet usage.

Sur la forme la plus avantageuse des chambres de plomb, les opinions sont encore partagées. M. A.-W. Hoffmann et M. Stas sont d'avis que, toutes circonstances égales, la production en acide sulfurique est proportionnelle au volume de la chambre.

M. Smith pense que la formation d'acide sulfurique est la plus active près de l'acide déjà formé, et propose de donner aux chambres 3 mètres de hauteur, 9 mètres de largeur et 60 mètres de longueur.

Les recherches de M. Hasenclever ne confirment pas cette opinion; il a trouvé que la

quantité d'acide sulfurique formée pour un même volume est sensiblement la même à toute hauteur et que par conséquent, dans certaines limites du moins, la forme la plus avantageuse de la chambre est celle qui, pour un même nombre de mètres cubes de contenance, exige le nombre le plus petit de mètres cubes de plomb. La dernière chambre construite par lui à la Rhenania a 10 mètres de hauteur, 10 mètres de largeur et 40 mètres de longueur. Dans certaines fabriques on injecterait maintenant dans les chambres de plomb de l'eau pulvérisée au lieu de vapeur, d'après la proposition de M. Sprengel.

Pour doser l'acide sulfurique, on se sert généralement de l'aréomètre de Baumé et des tables de Bineau. Dans certaines fabriques, cependant, on emploie d'autres aréomètres et d'autres tables de correspondance, ce qui est un grand inconvénient, car les résultats sur le rendement ne sont plus comparables.

M. Kolb a proposé une nouvelle graduation de l'aréomètre de Baumé qui a été adoptée par beaucoup de fabriques, et, d'autre part, il a déterminé avec soin la quantité de H^2SO^4 contenue dans les acides des différentes densités. Le 8 de son échelle correspond au poids spécifique de l'eau à 15° centigrades et le 66 au poids spécifique de l'acide sulfurique monohydraté à 15° centigrades = 1,842. Le rapport entre les poids spécifiques et les degrés de l'aréomètre s'exprime alors par l'équation suivante :

$$d = \frac{144,3}{144,3 - n.}$$

Purification de l'acide sulfurique. — L'acide du commerce contient en général de petites quantités de plomb, de fer, d'arsenic et des traces de sélénium et de thallium. Pour éliminer les sels métalliques, il suffit de distiller l'acide; d'ailleurs ces sels ne gênent pas la plupart des fabrications, seul le sulfate de soude, pour l'industrie des glaces, doit être absolument exempt de fer,

L'élimination de l'arsenic est plus importante. L'arsenic, en effet, passe dans tous les produits fabriqués au moyen de l'acide et se retrouve à la fin dans les résidus de soude.

MM. Bussy et Buignet ont trouvé que les méthodes nouvelles ne donnaient pas un acide absolument pur. Quand l'acide ne contient que de l'acide arsénique, on peut le purifier par distillation ; s'il contient de l'acide arsénieux, il faut transformer celui-ci en acide arsénique au moyen d'acide nitrique, détruire l'acide nitreux par le sulfate d'ammoniaque et distiller.

M. Büchner a modifié son ancien procédé qui consistait à chauffer l'acide sulfurique avec de l'acide chlorhydrique, l'acide arsénique ne se transformant pas en chlorure d'arsenic par cette méthode. Il chauffe donc l'acide préalablement avec du charbon pour réduire l'acide arséniqne.

M. Blondlot propose d'oxyder l'acide arsénieux, non par l'acide nitrique, mais par le bioxyde de manganèse, ou le manganate de potasse, et de distiller.

M. Lyse chauffe l'acide brut d'abord avec $^1/_4$ à $^1/_2$ pour 100 d'acide oxalique à 110 degrés, puis il le distille avec du bichromate de potasse. L'acide oxalique élimine l'acide nitreux, l'acide chromique oxyde l'acide arsénieux.

A Freiberg (1) et à Oker, on purifie l'acide sulfurique en le laissant tomber sur des plaques de haut en bas, dans une tour que traverse de bas en haut un courant d'acide sulfhydrique.

Concentration de l'acide sulfurique. — Elle s'effectue ou :

I. Dans des bassines en plomb reposant sur des plaques en onte chauffées directement;

II. Dans des bassines en plomb dont les parois sont doubles et refroidies par de l'eau pour les empêcher de fondre par la flamme passant au-dessus du liquide.

III. Par la vapeur d'eau surchauffée;

IV. Par l'acide sulfureux chaud dans la tour de Glover.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, janvier 1875, p. 26.

La méthode I est la plus répandue parce qu'elle est très-simple; cependant, elle a l'inconvénient d'exiger beaucoup de combustible et de donner lieu à des pertes d'acide. Il est bon de contrôler toujours l'évaporation par le thermomètre.

La méthode II, plus économique quant à la dépense de combustible, donne facilement lieu à des pertes d'acide considérables si l'on ne surveille pas les fours avec assez de soin; elle a été abandonnée dans beaucoup de fabriques à cause de cet inconvénient.

La méthode III paraît recommandable sous tous les rapports et commence à s'introduire de plus en plus.

Les avantages et les inconvénients de la tour de Glover ont été discutés dans le rapport de M. Kopp. Dans beaucoup de fabriques qui n'ont pas de tour de Glover, on adapte des bassins à plomb au-dessus des fours à pyrites, et on utilise ainsi pour l'évaporation la chaleur perdue des gaz.

La concentration de l'acide de 60 à 66 degrés s'effectue, dans quelques fabriques, dans des vases en verre, dans la plupart, dans des alambics en platine. La perte en platine pour concentrer 1,000 kilogrammes d'acide sulfurique est, d'après les observations de M. Scheurer-Kestner à l'usine de Than, de 2 grammes environ (entre 1854 et 1856, 1^{gr}.92; entre 1856 et 1862, où l'acide sulfurique contenait de l'acide nitreux, 2^{gr}.52; entre 1862 et 1866, où l'acide contenait de l'acide sulfureux, seulement 1^{gr}.05).

Quant à l'appareil de concentration de MM. Faure et Kesler, l'expérience ne l'a pas encore sanctionné, et M. Hasenclever ne pense pas qu'il présente des avantages sérieux.

(Voir plus loin un article sur la *Fabrication de l'acide sulfurique*, par M. Favre.)

DES NOUVEAUX AGENTS EXPLOSIFS

LECTURE FAITE PAR M. ALFRED NOBEL (1) A LA SOCIÉTÉ DES ARTS

HISTORIQUE

Depuis l'invention de la poudre à canon jusqu'à la fin du siècle dernier, on ne découvrit aucune substance explosive capable de rivaliser avec elle. A cette époque naquit la chimie moderne. On trouva alors un grand nombre de composés nouveaux, tels que les picrates, les chlorates, les fulminates, le chlorure d'azote, etc., substances explosives qui, pour la plupart, sont dangereuses, mais aussi très-énergiques.

On essaya, peu de temps après la découverte du chlorate de potasse, de l'employer à la place du salpêtre dans la poudre à canon; mais le danger que présentait le nouveau composé, de détoner par le simple frottement, opposa un obstacle insurmontable à son emploi.

En 1838, Pelouze annonça que le coton pouvait être converti en une substance explosive, et en 1846 Schœnbein commença à le préparer d'une façon pratique. Cette découverte produisit une immense sensation, et les gouvernements aussi bien que les chimistes regardèrent cette substance comme le grand agent explosif de l'avenir. L'attention des chimistes se trouvant attirée sur les composés nitriques, on découvrit bientôt toute une série de composés explosifs, au nombre desquels il en est un qui, trouvé par Sobrero, reçut le nom de nitroglycérine; cette dernière substance n'excita d'abord qu'un faible intérêt, mais elle est devenue depuis un des plus formidables agents explosifs connus.

Depuis la découverte du fulmi-coton jusqu'à nos jours, on n'a ajouté qu'un petit nombre de composés à un groupe déjà nombreux qui comprend tous les nitrates, les chlorates, les fulminates, les picrates, le chlorure d'azote, plusieurs éthers nitriques, la nitromanite, l'amidon nitrique et toute une foule de composés analogues. Bien que de nos jours le nombre des substances explosives n'ait pas augmenté, toute fois la découverte d'un procédé nouveau pour les enflammer (l'emploi d'une détonation locale au lieu d'une simple étincelle,

---

(1) M. Nobel est le premier qui prépara industriellement la nitroglycérine.

ainsi qu'on l'explique plus loin), a considérablement élargi leur champ d'action. On peut avancer certainement qu'il n'y a pas un seul des composés organiques connus qui, mélangé intimement avec un nitrate, un chlorate ou de la nitroglycérine, ne fasse explosion sous l'influence d'une amorce fulminante, telle que celles qui sont actuellement d'un emploi fréquent dans les mines.

Mais il ne suffit point qu'une substance soit douée d'une certaine puissance explosive pour pouvoir être l'objet d'applications pratiques; il y a un certain nombre d'autres points de la question qu'il convient d'examiner. Comparée avec les autres substances en usage, possède-t-elle, à volume égal, la même puissance explosive? Quel en est le prix de revient? Quel danger ou quelles difficultés présente sa fabrication? Conserve-t-elle sous tous les climats la même stabilité chimique? Son transport et son emploi ne présentent-ils par trop de danger? Est-elle ou non hygrométrique? Enfin quelle influence la fumée ou les gaz produits par l'explosion ont-ils sur la santé des mineurs.

Ces considérations expliquent comment, bien qu'on disposât de substances explosives énergiques, les tentatives faites pour remplacer la poudre à canon ont été longtemps infructueuses. Le chlorate de potasse a été le principal ingrédient d'un certain nombre de poudres explosives qui n'ont pas réussi, non pas parce qu'elles étaient dangereuses, mais parce que leur prix de revient, comparé à celui de la poudre ordinaire, était hors de proportion avec la légère augmentation de puissance obtenue. Plus récemment les picrates ont été en grande vogue. La poudre Désignolle, mélange de picrate et de nitrate de potasse, et la poudre Brugère, dans laquelle le picrate d'ammoniaque remplace le picrate de potasse, sont plus énergiques que la poudre ordinaire; obtenues à un prix raisonnable, elles eussent sans doute réussi, si elles n'avaient pas eu des concurrents plus redoutables.

On a essayé d'employer les nitrates de soude et de baryte à la place du salpêtre dans la fabrication de la poudre à canon, mais la propriété hygrométrique de l'un de ses sels et la forte proportion d'oxygène de l'autre en ont fait repousser l'emploi.

Plusieurs mélanges ont été proposés, dans lesquels le soufre et le charbon étaient remplacés en totalité ou en partie par d'autres substances combustibles; mais de pareilles modifications n'ont jamais abouti qu'à produire des explosions plus lentes, résultat contraire de celui qu'on cherchait à obtenir.

L'amidon nitrique et le ligneux nitrique ont été également essayés, puis abandonnés; tout récemment le sucre de canne nitrique, découvert par Sobrero, a été proposé comme agent explosif sous le nom très-expressif de (*vixorite*). D'une consistance résineuse et visqueuse, cette substance est difficile à fabriquer et surtout à débarrasser des acides qu'elle renferme; aussi présente-t-elle le danger de donner lieu à des combustions spontanées. Enfin, il n'est pas facile de la faire détoner même avec une forte amorce fulminante, et sa puissance explosive est très-inférieure à celle de la nitroglycérine. Bien plus intéressante est la classe des produits explosifs du docteur Hermann Sprengel, obtenus par la dissolution des substances riches en carbone dans un liquide riche lui-même en oxygène, tel que l'acide nitrique. Ces mélanges ne sont sans doute pas destinés à devenir d'un emploi pratique à cause de la nature corrosive de l'acide nitrique et de sa grande affinité pour l'eau.

Malgré la multiplicité des composés explosifs proposés ou essayés, deux seulement ont été jusqu'ici l'objet d'applications sérieuses et méritent par suite toute notre attention, ce sont: le coton-poudre ou le pyroxyle en général, et la nitroglycérine avec ses différents composés.

Lorsque Schœnbein fit connaître le coton-poudre en 1846, une commission qui renfermait au nombre de ses membres Piobert, Pelouze et Combes, fut chargée en France d'étudier la nouvelle substance et d'en rechercher les applications pratiques. Conformément à l'avis de la commission, dont la principale objection contre l'emploi du coton-poudre, était son manque de stabilité chimique, le gouvernement français renonça à son emploi. D'autres gouvernements et différentes entreprises particulières, effrayés des accidents sérieux causés par des combustions spontanées, suivirent l'exemple précédent. Seul le baron Lenek, en Autriche, avec une persistance infatigable, réussit à établir une manufacture de coton-poudre sur une grande échelle et à en faire adopter les produits pour le service de l'artillerie; mais, après plusieurs explosions dues à des combustions spontanées, la persévérance du baron Lenck

ne put sauver l'agent explosif déjà condamné, et le gouvernement autrichien l'abandonna à son tour.

En présence de ces insuccès, le coton-poudre aurait fini sans doute par tomber dans l'oubli sans les perfectionnements importants apportés à sa fabrication par M. Abel, le savant chimiste du département de la guerre en Angleterre. Il n'est pas douteux que la décomposition du coton-poudre à la température ordinaire ne tienne aux traces d'acide que retiennent les fibres du coton et dont il est très-difficile de le débarrasser même par un lavage prolongé. En le réduisant à l'état d'une sorte de pâte qui en facilite le contact intime avec le liquide servant à le laver, eau ou solution alcaline, M. Abel est parvenu à surmonter ce grave inconvénient. La confiance que le public commençait à avoir dans le coton-poudre préparé par ce procédé fut fortement ébranlée par l'explosion de la fabrique de coton-poudre de Stowmarket. L'auteur n'est pas parfaitement convaincu de la valeur de l'explication que l'on a donnée de cet accident en l'attribuant à la présence d'une certaine quantité d'acide ajoutée avec intention au coton-poudre. Toutefois, il reconnaît que, grâce aux perfectionnements de M. Abel, le coton-poudre est devenu un produit suffisamment sûr et stable pour pouvoir être employé même à l'état sec. Par la compression, la densité du coton-poudre peut être doublée, sous cette forme il se prête fort bien à la confection de cartouches très-convenables pour le sautage des rochers.

L'utilité du produit perfectionné par M. Abel reçut une nouvelle impulsion lorsque M. Brown découvrit que le coton-poudre, sous l'influence d'une inflammation produite par une détonation locale, devient lui-même un violent fulminate. On crut, pendant un certain temps, que ce fait assurerait au coton-poudre une grande supériorité sur tous les autres agents explosifs, mais les composés de la nitroglycérine sont encore supérieurs pour les motifs qui seront expliqués plus loin, quand nous en arriverons à rechercher la puissance explosive comparative des deux produits à volume égal.

Les premiers essais faits avec un mélange de nitroglycérine et de poudre ordinaire démontrèrent la grande force explosive de ce liquide; mais l'ère véritable de la nitroglycérine ne date que de 1864, époque à laquelle on fit détoner une charge de nitroglycérine pure à l'aide d'une très-faible charge de poudre ordinaire. Son immense supériorité sur la poudre de mine était trop évidente pour n'être pas admise immédiatement, et la faveur dont elle fut l'objet alla sans cesse en augmentant jusqu'au moment où se produisirent quelques accidents terribles qui arrêtèrent momentanément sa carrière. On adopta alors une mesure préventive consistant à rendre la nitroglycérine inexplosive, ou plutôt moins sensible, par l'addition d'une certaine quantité d'alcool méthylique, qui la dissout complétement. En l'agitant ensuite avec de l'eau, qui s'empare de l'alcool et met la nitroglycérine en liberté, on lui restitue ses propriétés explosives; de telle sorte que la même amorce fulminante qui était sans action sur le mélange de nitroglycérine et d'esprit de bois, la fait détoner très-facilement quand on l'a agitée quelques instants avec de l'eau.

Cette méthode, pour se mettre à l'abri des dangers de la nitroglycérine, bien que fortement recommandée par les chimistes, eut beaucoup de peine à être adoptée par les mineurs. En réalité, elle ne fut qu'une mesure transitoire, jusqu'au moment où la nitroglycérine solidifiée, connue sous le nom de *dynamite* (en Amérique, *giant-powder*), devint d'une application pratique (1867).

La dynamite n'est autre chose que la nitroglycérine absorbée en plus ou moins grande quantité par certaines substances poreuses. On croit généralement que la dynamite a été découverte accidentellement. Ainsi on raconte que par suite d'une fuite survenue à un récipient contenant de la nitroglycérine, le liquide avait coulé sur une certaine variété de silice appelée *Kieselguhr*, et avait été absorbé par cette substance. Il n'en est rien. La première dynamite fabriquée ne contenait pas de silice, elle se composait d'un mélange de charbon de bois en poudre et de nitroglycérine. De nombreuses expériences ont été faites avec différentes substances absorbantes, telles que la terre cuite, la sciure de bois, le papier ordinaire, etc., avant que la silice poreuse ne fût définitivement adoptée.

La silice poreuse absorbe en moyenne de trois à quatre fois son poids de nitroglycérine;

elle possède, sur les autres absorbants, l'avantage sérieux de résister à une pression assez considérable sans abandonner la nitroglycérine qu'elle renferme.

A l'origine, le nouveau produit explosif, bien que d'aussi bonne qualité que celui que l'on fabrique actuellement, ne fit que des progrès assez lents, à cause des préventions que l'on avait contre son principal ingrédient. Mais peu à peu il est redevenu en faveur, et, dans ces derniers temps, il s'est élevé de nombreuses fabriques de dynamite, dont quatorze sous la surveillance et le contrôle de l'auteur.

Il n'est pas sans intérêt de suivre le développement qu'a pris la vente de cette substance dans ces dernières années :

QUANTITÉS DE DYNAMITE VENDUES

En 1867.....	11	tonnes.
— 1868.....	78	—
— 1869.....	185	—
— 1870.....	424	—
— 1871.....	785	—
— 1872.....	1350	—
— 1873.....	2050	—
— 1874	3120	—

Ces chiffres représentent la production totale des quatorze fabriques mentionnées ci-dessus; mais il est certain qu'il y a encore bien d'autres manufactures en Europe.

Les rapides progrès qu'a faits le nouvel agent explosif doivent être attribués aux causes suivantes: grande économie de temps qu'il procure dans le sautage des roches, absence complète de danger dans le transport et le magasinage, prix de revient relativement peu élevé.

La proportion des matières premières nécessaires pour fabriquer une tonne de dynamite est la suivante :

1.15	tonne	d'acide nitrique concentré.
2.00	—	d'acide sulfurique concentré.
0.45	—	de nitroglycérine, et
0.25	—	de kieselguhr sèche.

Le grand succès de la dynamite donna naissance à de nombreux composés de nitroglycérine, parmi lesquels les plus connus sont le lithofracteur, les poudres d'ammoniaque, des colonies, d'Hercule, d'Horsley, la dualine, la séranime et la dynamite n° 2.

La poudre des colonies et la poudre d'Hercule ne sont qu'un mélange de poudre ordinaire et de nitroglycérine.

La séranime et la poudre d'Horsley sont des préparations de chlorate de potasse mélangé à de la nitroglycérine; la présence du chlorate de potasse augmente le prix de revient et le danger sans aucun avantage notable.

La dualine de M. Bittmar est un mélange de sciure de bois, de nitrate de potasse et de nitroglycérine; elle n'a pas dépassé la période d'expérimentation.

Quant au lithofracteur, les éléments entrant dans sa fabrication sont tellement variables qu'il est bien difficile d'en donner la composition normale. Le succès qu'a obtenu le lithofracteur doit être attribué à l'espèce de mystère qui environnait à l'origine sa fabrication, et surtout aux procédés de réclame commerciale employés sur une grande échelle par les débitants de cette substance. Les éléments du lithofracteur, tels qu'ils sont donnés actuellement par les fabricants, sont les suivants :

Nitroglycérine.....	55
Kieselguhr.....	21
Charbon de bois.....	6
Nitrate de baryte et bicarbonate de soude.	15
Soufre et peroxyde de manganèse.....	3
	100

Le lithofracteur, malgré les fortes réclames faites en sa faveur, n'est pas devenu en Europe

l'objet d'une consommation considérable; mais il s'est créé un marché important de l'autre côté de l'Atlantique.

La poudre d'ammoniaque, inventée par Ohlson et Morbin, est beaucoup plus forte que le lithofracteur, et surpasse même la dynamite en puissance; le seul reproche qu'on lui adresse est la nature hygrométrique du nitrate d'ammoniaque, le principal ingrédient entrant dans sa composition. Il se compose en effet de:

80	parties en poids	de	nitrate d'ammoniaque.
6	—	—	de charbon de bois.
16 à 20	—	—	de nitroglycérine.

La dynamite n° 2 n'est autre chose que la poudre ordinaire dans laquelle le soufre est remplacé par une certaine quantité de nitroglycérine.

PUISSANCE RELATIVE

La question la plus importante qui concerne les résistances explosives est le développement ou plutôt la concentration de leur puissance absolue ou relative. C'est un sujet auquel on a depuis longtemps accordé la plus sérieuse attention, sans arriver pourtant à des résultats bien satisfaisants.

Ce n'est point seulement au point de vue théorique que cette question présente un grand intérêt; elle a aussi un côté pratique très-important.

Il est bien difficile de déterminer la puissance relative de deux agents explosifs à l'aide d'expériences comparatives faites dans les mines ou dans les carrières. Dans une roche qui semble parfaitement homogène, il existe toujours des veines ou des fissures, ou simplement des différences de structure que l'explosion met en évidence, et qui rendent inexacte la comparaison du travail exécuté sur deux quartiers continus; de plus, il est presque impossible d'avoir deux trous de mine exécutés de telle sorte qu'ils se trouvent dans des conditions identiques sous le rapport de la direction de moindre résistance.

Quoique la pression maxima développée par l'explosion d'une substance explosive ne soit pas un critérium certain de sa valeur, toutefois la puissance explosive, la densité, la rapidité d'explosion de cette substance fournissent des indications suffisantes pour juger de son mérite relatif.

Il y a deux procédés pour estimer la force d'une substance explosive, l'un indirect basé sur des considérations théoriques, l'autre direct consistant dans la mesure de la tension des gaz et dans l'évaluation du travail qu'ils sont capables d'accomplir. Ces deux méthodes ont été appliquées à la poudre ordinaire et ont conduit sensiblement au même résultat. D'après des expériences récentes faites par le capitaine Noble et par M. Abel, on peut conclure que si l'on enflamme un kilogramme de poudre, de façon que les gaz occupent après l'explosion le volume d'un litre, la pression exercée est de 6,400 atmosphères, soit 6,611 kilogrammes par centimètre carré. L'explosion de cette quantité de poudre dégage 705 calories qui, multipliées par l'équivalent mécanique de la chaleur, représentent un travail de 307 tonneaux-mètres.

Aucune tententive n'a été faite pour appliquer un procédé analogue à la détermination de la puissance explosive du coton-poudre, de la nitroglycérine et des fulminates, car ces composés font explosion avec trop de vivacité pour que les récipients en fer les plus forts puissent résister à leur action destructive.

Il semble pourtant qu'il y ait moyen de faire quelque chose dans cette voie. Il est évident qu'aucun récipient ne saurait résister à la pression exercée par la détonation de la nitroglycérine ou du coton-poudre, si la chambre dudit récipient est complétement remplie de matière explosive; mais en faisant un vide suffisant et en suspendant la substance de façon à ne pas toucher les parois de la chambre du récipient, la pression exercée est tellement inférieure à la tension maxima que la substance explosive peut développer qu'il n'y a aucune chance de rupture. En suivant ce procédé, une seule expérience ne suffirait pas, mais une série d'épreuves semblables faites avec des charges croissant par degrés permettrait

d'observer suivant quelle loi varie la tension avec la densité des produits gazeux, et fournirait, pour les différentes substances explosives, des chiffres comparatifs très-intéressants.

Au dépôt central des poudres à Paris, MM. Roux et Sarrau, à l'aide de mesures calorimétriques répétées, ont cherché à déterminer les quantités de chaleur développées par l'explosion de différentes substances détonantes.

Ils ont ainsi trouvé :

Pour la nitroglycérine.....	1784	calories.
— le coton-poudre.....	1123	—
— le picrate de potasse.	840	—

Ces chiffres, multipliés par l'équivalent mécanique de la chaleur, donnent respectivement 778,489 et 366 tonneaux-mètres, en regard de 370 tonneaux-mètres pour la meilleure poudre de chasse, et 267 tonneaux-mètres pour la poudre de mine ordinaire. Si nous représentons par la puissance explosive de la poudre à canon telle qu'elle a été obtenue par M. Abel, (savoir : 704 calories correspondant à 307 tonneaux-mètres)', les puissances des autres substances seraient représentées par les chiffres suivants :

Nitroglycérine.....	2.53
Coton-poudre.....	1.59
Picrate de potasse.....	1.19

M. Berthelot, en suivant une méthode différente, basée sur des considérations théoriques, arrive à des chiffres plus faibles pour les quantités de chaleur produites par la combustion de ces mêmes substances, et par conséquent aussi pour les quantités de travail qu'elles sont susceptibles de développer. Il admet qu'à la température élevée qui caractérise les combustions produites par l'explosion, il ne saurait exister que des combinaisons simples, telles que vapeur d'eau, oxyde de carbone, acide carbonique; de telle sorte que, connaissant la composition chimique d'une substance explosive, il est facile de déterminer d'avance la nature des produits gazeux qui se formeront au moment de l'explosion.

Partant de ce point de vue, M. Berthelot calcule, à l'aide des tables connues, les quantités de chaleur qui seraient produites dans la formation des composés gazeux par la combinaison de leurs éléments simples constitutifs. D'autre part, il évalue le nombre de calories développées dans la combinaison de ces composés gazeux pour former la substance explosive, et il admet comme évident que la même quantité de chaleur qui s'était dégagée lorsque s'était produite cette combinaison chimique doit être absorbée lorsqu'on détruit cette combinaison. Il déduit donc la chaleur perdue dans cette opération de la somme des quantités de chaleur développées dans la formation des éléments séparés; la différence représente ainsi la quantité ne chaleur réellement dégagée dans la combustion produite par l'explosion.

Par exemple, M. Berthelot prend 227 grammes de nitroglycérine, il évalue à 430,500 calories la somme de quantités de chaleur que produiraient les éléments simples de cette substance se transformant en eau et acide carbonique, à 130,500 calories la quantité de chaleur dégagée par la combinaison des composés constitutifs de la nitroglycérine; retranchant le second du premier, il reste 300,000 calories, ce qui représente 1,320 calories pour chaque gramme de nitroglycérine soumis à l'explosion.

L'auteur de la présente conférence a fait usage, dans ces dernières années, d'une autre méthode qui lui a permis de comparer d'une façon très-suffisamment exacte la poudre ordinaire avec les autres substances explosibles. Cette méthode est basée sur la détermination de leur puissance balistique.

Le mortier-éprouvette offre, en effet, plus de garanties pour expérimenter les substances détonantes que les composés brûlant lentement. Dans ce dernier cas, il peut arriver que le projectile ait quitté le mortier avant que la combustion soit complète, tandis qu'avec les fulminates l'explosion est si rapide qu'il est probable que leur transformation en gaz est complète, avant que le projectile ait commencé à se mouvoir.

L'auteur, en essayant à l'aide du mortier-éprouvette différents composés explosifs, est arrivé aux conclusions suivantes. Si l'on représente par 100 la puissance balistique de la

nitroglycérine, celles des autres substances, à poids égal, seraient représentées par les chiffres suivants:

Coton-poudre comprimé	71
Dynamite renfermant 0.25 de kieselguhr et 0.75 de nitroglycérine	72
Poudre d'ammoniaque	83
Poudre ordinaire mélangée de 20 pour 100 de nitroglycérine	50
Poudre explosive forte, de Curtis et Harvey, enflammée à l'aide d'une amorce fulminante	28
Fulminate de mercure	30
Lithofracteur le plus fort (fabriqué suivant la licence du gouvernement).	50.5

Au point de vue de leur application dans le sautage des roches, il est plus intéressant d'avoir la puissance balistique de ces différentes substances à volume égal, ce qui est facile à obtenir connaissant leur pesanteur spécifique. Les pesanteurs spécifiques sont respectivement :

Nitroglycérine	1.60
Coton-poudre	1.00
Dynamite n° 1	1.65
Poudre d'ammoniaque	1.55
Lithofracteur et dynamite n° 2	1.20
Poudre ordinaire	1.00

Par suite, sous le rapport de leur puissance balistique à volume égal, ces différentes substances se rangent dans l'ordre suivant :

Nitroglycérine	100
Poudre d'ammoniaque	80
Dynamite n° 1	74
Lithofracteur	53
Coton-poudre	45
Poudre explosive de Curtis et Harvey.	17.5

Les chiffres sont très-concluants et prouvent une telle supériorité en faveur de la nitroglycérine que l'on regrette de ne pouvoir faire usage de ce liquide explosif; mais il y a des exigences pratiques, dans les opérations de mines, qui diminuent d'une façon notable l'effet utile qu'elle semblerait avoir, et qui mettent la dynamite sur le pied d'égalité avec la nitroglycérine.

Pour obtenir d'une explosion l'effet maximum, il est nécessaire qu'il ne reste pas de chambre d'air ou espace vide autour de la charge, car la présence de cet espace vide diminue, dans une forte mesure, la tension initiale du gaz. La nature liquide de la nitroglycérine permet de supprimer tout espace vide, mais elle offre en revanche des inconvénients. D'abord il est impossible de remplir de liquide un trou de mine percé horizontalement ou même légèrement incliné. De plus on ne peut sans danger verser directement la nitroglycérine dans les trous de mine, car une partie pourrait se perdre dans les crevassses et créer des chances d'explosion au moment de l'enlèvement des roches détachées. La nitroglycérine ne saurait donc être employée que sous forme de cartouches; or, ces dernières, pour pouvoir contenir un liquide, doivent être très-fortes et parfois très-rigides. Conséquemment, il n'est pas possible de les introduire dans un trou de mine sans laisser autour d'elles un certain espace vide qu'on peut évaluer au tiers ou au moins au quart du volume total; il en résulte qu'il convient, quand on veut comparer l'effet utile de la nitroglycérine à celui des autres substances explosibles, de réduire d'une quantité proportionnelle le nombre représentant la puissance relative de la nitroglycérine.

La dynamite monte alors sur la même ligne que la nitroglycérine, car, grâce à la nature plastique de la dynamite, on peut avec un bourroir en bois comprimer la charge et remplir complétement le trou de mine. Il est vrai que la cartouche-amorce ne saurait être traitée de la même façon, de crainte de déplacer la capsule fulminante qu'elle renferme; mais cette dernière cartouche ne forme qu'une très-petite partie de la charge, et, par suite, l'espace vide qui l'entoure n'a aucune importance dans la pratique.

A l'aide des expériences faites au mortier-éprouvette et rapportées plus haut, on peut estimer approximativement non-seulement la puissance de préparation de nitroglycérine renfermant un absorbant lui-même explosif, mais encore la puissance que possède par elle-même cette dernière substance. Il suffit de déterminer la quantité de nitroglycérine contenue dans un composé, de calculer la distance à laquelle elle lancerait le projectile du mortier-éprouvette. Par une simple différence, il sera facile d'avoir la fraction de la portée due à l'élément lui-même, et, par suite, d'évaluer par le calcul sa puisssance relative. On trouve ainsi qu'en représentant par 100 la valeur relative de la nitroglycérine, celles des autres substances seraient respectivement :

Pour le chlorate de potasse,	29 à 30
— le nitrate de potasse...	20 à 22
— le nitrate de soude....	22 à 23

Un point important de la question des substances explosives consiste dans leur rapidité plus ou moins grande de combustion, autrement dit dans leur vivacité. Or, la puissance explosive dépend de la tension initiale des gaz, qui elle-même varie avec la rapidité de la combustion. On conçoit donc l'intérêt qu'il y avait à trouver un moyen d'activer la rapidité de la combustion des substances trop lentes. Ce problème a été résolu par l'adoption d'un mode spécial d'inflammation connu sous le nom d'inflammation par détonation. Il consiste à déterminer dans la masse de la substance une violente détonation locale, au lieu d'employer une étincelle ou une flamme pour y mettre le feu.

C'est particulièrement pour la glycérine que ce procédé a été inventé, et il a conduit à des résultats remarquables. Ainsi l'explosion de la nitroglycérine ne réussit pas toujours quand on n'emploie pas le procédé en question. Sous l'influence d'une détonation locale, la nitroglycérine non-seulement fait explosion sans être renfermée dans un espace clos, mais encore elle est capable de déterminer par sa présence la déflagration des substances qui, sans son aide, seraient absolument inexplosibles. Ainsi un mélange de nitrate de potasse ou de nitrate d'ammoniaque avec du charbon, mais sans soufre, ne forme pas un composé explosif dans le sens propre du mot ; par l'addition de 10 à 15 pour 100 de nitroglycérine, cette composition détone avec une violence extrordinaire. De même la sciure de bois, la résine, l'amidon, le sucre, la gomme et une foule d'autres substances mélangées avec un nitrate deviennent, en y ajoutant une certaine quantité de nitroglycérine, des agents explosifs très-énergiques ; il en est de même des mélanges de charbon avec certains sulfates.

On peut se rendre compte de la façon suivante de cette influence extraordinaire de la nitroglycérine sur des poudres lentes, et même sur des substances en apparence inertes.

Grâce à son état liquide, la nitroglycérine se trouve en contact intime avec les différentes particules du mélange, et, quand la détonation a lieu, la mince couche de nitroglycérine qui entoure chaque particule est instantanément convertie en une atmosphère gazeuse très-dense et ayant une température de 3 à 4,000 degrés centigrades. On conçoit combien un pareil bain de gaz, portés à une température aussi élevée, est susceptible de favoriser les combustions les plus lentes. L'action d'une amorce fulminante, pour faire détoner la nitroglycérine et autres substances explosives, est beaucoup plus compliquée, et ne s'explique pas aussi facilement. Les uns l'attribuent seulement à la chaleur développée par le choc, les autres à la température élevée des gaz dégagés par le fulminate de l'amorce, d'autres enfin à la force de dissociation produite par une violente vibration. Il est probable que, dans la plupart des cas, toutes ces causes entrent en jeu, mais il est difficile d'évaluer la part d'influence qui revient à chacune d'elles.

L'on ne peut pas mettre en doute la décomposition de certaines substances sous l'influence d'une simple vibration, car le moindre choc, qui suffit pour faire détoner le chlorure d'azote ou le perchlorate d'éthyle, ne saurait élever leur température au degré nécessaire pour produire leur explosion. Même dans le cas de la nitroglycérine qui n'offre pas la même sensibilité, des expériences directes ont montré qu'une vibration très-violente peut en déterminer l'explosion. D'autre part, il est certain que la chaleur produit le même effet ; ainsi la nitroglycérine, portée à une température à laquelle ses éléments constitutifs sont dissociés, fait également explosion.

Dans l'inflammation produite par la détonation d'un fulminate, deux actions sont en présence : l'une tendant à faire détoner la substance explosive, l'autre tendant à disperser les particules de cette substance. Dans la réalité, ces deux actions sont très rapides, et une légère différence, insignifiante en apparence, peut changer le rapport des effets produits et donner lieu soit à une explosion, soit au contraire a un raté. Ainsi, en broyant avec précaution du chlorate de potasse et du soufre dans un mortier, on n'obtient qu'une série de petites détonations qui ne se propagent pas ; mais un choc ou un frottement un peu plus fort ferait sauter tout le mélange.

La même chose a lieu pour les substances les plus vives ; un certain temps, excessivement court sans doute, mais un certain temps est nécessaire pour que l'inflammation ait lieu.

L'auteur est assez porté à croire que telle est l'explication de l'inflammation des substances explosives sous l'influence d'une détonation locale produite par un fulminate, phénomène qui a été mis en lumière par les travaux intéressants de M. Abel.

Ainsi, par exemple, si l'on emploie soixante-dix fois la quantité de nitroglycérine ou de fulminate nécessaire pour faire partir une cartouche de coton-poudre, il arrive que la déflagration du coton-poudre n'a pas lieu ; cela tient à ce que le coton est emporté par le courant gazeux avec une telle rapidité que la cause qui tend à le faire détoner n'a pas le temps de faire sentir son influence.

Si cette explication est exacte, en enfermant la substance explosive ou en augmentant la résistance offerte à cette même substance, on doit faire varier la manière dont elle se comporte. En effet, M. Abel a trouvé, par des expériences répétées, qu'avec une charge de fulminate largement suffisante pour faire détoner le coton-poudre comprimé, on ne réussit pas à produire la déflagration de cette même matière à l'état libre ordinaire. Mais en enroulant du coton non comprimé autour de l'amorce, et en l'assujettissant au moyen d'une ficelle, de façon à augmenter sa résistance à la projection, on le fait détoner avec la plus grande facilité sans accroître la charge de fulminate.

Si cette manière de voir est juste, il est probable que l'emprisonnement de la cartouche dans un tube de cuivre ou de fer-blanc suffirait à déterminer l'inflammation du coton-poudre sous l'influence de l'explosion de charges très-petites de nitroglycérine.

Il y a plusieurs faits qui militent en faveur de la théorie suivant laquelle l'inflammation est due surtout au dégagement de la chaleur ; ainsi, lorsque la nitroglycérine mélangée avec des substances à peu près inertes les fait détoner, il est évident que cet effet n'est dû ni à une vibration ni à une compression, mais bien à l'influence directe de la chaleur.

D'autre part, le succès de l'inflammation produite par une détonation locale dépend en grande partie de l'état de division de la substance sur laquelle elle agit ; ainsi l'on ne peut pas déterminer l'explosion de la nitroglycérine complétement gelée, même avec une amorce contenant 1 gramme de fulminate de mercure, tandis que l'on fait facilement détoner la dynamite non gelée avec une amorce moins forte.

La nitromannite fondue fait explosion beaucoup plus difficilement que la même substance précipitée chimiquement, qui se trouve par suite dans un état de grande division. On peut certainement rendre compte de cet effet dans la théorie de la vibration, mais on l'explique plus facilement par la transmission plus rapide de la chaleur due à l'augmentation de surface offerte à la combustion.

Il ne faut pas non plus perdre de vue que la compression produite par la tension considérable de l'atmosphère gazeuse développée par l'explosion, met en liberté une certaine quantité de chaleur qui doit aider considérablement à activer la combustion. Quoi qu'il en soit, voici le raisonnement qui a conduit à déterminer l'inflammation de certaines substances explosives par une détonation locale. Quand on frappe avec un marteau une couche mince de nitroglycérine déposée sur une enclume, le choc produit une violente compression qui dégage une certaine quantité de chaleur et élève la température de la nitroglycérine au degré nécessaire pour la faire détoner. La portion de liquide frappée fait seule explosion. Si cependant le marteau est très-lourd et le choc très-fort, l'explosion ne reste plus limitée à la partie qui reçoit le choc directement, mais toute la masse fait explosion.

Une détonation locale, eu égard à la tension considérable des gaz dégagés, est tout à fait

comparable à un choc très-violent; elle doit donc comprimer le liquide explosif qui l'entoure, déterminer sa déflagration et propager ainsi de proche en proche l'explosion à travers toute la masse liquide.

Que cette théorie soit exacte ou non, elle n'en a pas moins conduit à des résultats très-remarquables au point de vue de l'utilisation des nouvelles substances explosibles. Elle permet de transformer instantanément une substance solide ou liquide, d'apparence inoffensive, en un gaz occupant à peu près le même volume qu'elle, mais doué d'une force d'expansion énorme qui, dans le cas de la nitroglycérine par exemple, atteint le chiffre de 78,800 kilogrammes par centimètre carré.

Quelques personnes ont cru que l'inflammation d'une substance explosive par la détonation d'un fulminate ajoute à sa puissance. M. Sarreau, dans un travail remarquable publié sur ce sujet, distingue deux ordres d'explosion qu'il classe en explosions du premier et du deuxième degré. L'auteur n'a trouvé qu'une légère différence entre l'explosion ordinaire du coton et celle produite par la détonation d'un fulminate; aussi pense-t-il que les différences observées par M. Sarrau tiennent à ce que la combustion a été complète dans un cas et incomplète dans l'autre.

SURETÉ RELATIVE

Les substances explosives peuvent présenter quatre causes de danger : le contact avec le feu, le choc ou la percussion, le manque de stabilité chimique, la nature vénéneuse des produits de la combustion. Les trois premières causes intéressent la fabrication, le transport, le magasinage et l'emploi de ces substances, la quatrième ne regarde que les mineurs.

Le danger que présente le feu, pour la poudre ordinaire, a été démontré par tant de graves accidents qu'on accueillerait avec faveur un composé qui présenterait sous ce rapport une innocuité relative. Or, les nouveaux agents explosifs offrent, à l'égard du feu, une sûreté d'autant plus remarquable qu'elle ne les empêche pas de détoner avec vivacité lorsqu'on veut ensuite provoquer leur explosion. On a pu faire brûler de grandes quantités de coton-poudre et de dynamite s'élevant au chiffre de 50 kilogrammes à la fois, sans produire la moindre explosion. Cette propriété est sans doute une grande garantie contre les risques d'une inflammation accidentelle, mais elle est susceptible d'inspirer une confiance exagérée et de conduire les gens sans instruction à prendre la sécurité relative pour la sécurité absolue. A ce point de vue, il est regrettable que des expériences montrant le caractère inoffensif des nouveaux agents explosifs aient été rendues publiques. Ce que l'on demande, sous le rapport de la sûreté, à une substance explosive, ce n'est pas du tout que l'on puisse l'enflammer impunément en grandes quantités à la fois, mais seulement que cette substance ne puisse pas être enflammée par une étincelle, et que, si par hasard elle prend feu au contact de quelque flamme, on ait des chances raisonnables de pouvoir se sauver. Sous ce rapport, le coton-poudre comprimé et la dynamite présentent toutes les garanties désirables.

Ceci explique comment il se fait qu'il n'y ait jamais eu aucun incendie ni aucune explosion produits par l'inflammation accidentelle de ces composés sous l'influence d'une étincelle ou d'une flamme.

La dynamite s'enflamme lentement, mais, une fois qu'elle a pris feu, elle brûle avec violence, et, si les quantités de cette substance en présence sont assez grandes ou bien se trouvent renfermées, une explosion peut avoir lieu. Une étincelle ne saurait enflammer la dynamite, ce qui est déjà une grande garantie, et, si elle prend feu au contact d'une flamme, elle laisse aux ouvriers tout le temps de se sauver avant que l'explosion se produise.

Dans le transport, le magasinage et l'emploi de la dynamite, il y a encore moins de danger que dans sa fabrication. On ne voit pas, en effet, comment cette substance, qu'une étincelle ne peut enflammer, qui est manufacturée sous forme de cartouches portant l'indication « explosives, » et renfermées dans des caisses d'emballage, pourrait être exposée au contact d'un corps en ignition.

Il y a pourtant un danger analogue, qui est spécial aux préparations de nitroglycérine et contre lequel les mineurs ne sauraient être mis trop en garde. A cause de la propriété que présenté la glycérine de se solidifier à une basse température, la dynamite devient dure

pendant l'hiver, et il faut alors la dégeler pour remettre les cartouches en état de servir. En dépit des instructions et des avis contenus dans chaque paquet de 5 livres de dynamite, malgré les poêles à réchauffer très-convenables pour cette opération, les mineurs persistent à faire à leur guise. Il est presque impossible de leur faire comprendre qu'une cartouche, qui en brûlant, ne fait pas explosion, ne saurait être chauffée sur le feu impunément. Toutefois, les accidents dus à cette cause, qui étaient primitivement assez fréquents, deviennent de plus en plus rares, au fur et à mesure que les mineurs acquièrent l'habitude de manier ces nouvelles substances.

En Suède et en Allemagne, malgré la longue durée de la saison froide, les accidents de ce genre sont presque inconnus. Dans ces pays, les mineurs ont recours à une pratique très-commune et qui n'offre aucun danger: elle consiste à conserver dans leur poche, pendant au moins une demi-heure, les cartouches gelées ou seulement même les cartouches-amorces qui doivent faire partir la charge de dynamite gelée.

Le choc qui a produit de si désastreux effets avec la nitroglycérine n'a jamais, du moins que nous sachions, été la cause d'aucun accident, soit avec le coton-poudre, soit avec la dynamite, et cependant la consommation de cette dernière substance représente cinquante fois la quantité de nitroglycérine vendue à l'état liquide.

Il y a encore une opinion qui a généralement cours au dehors; c'est que la substance poreuse, appelée *kieselghur*, joue, à l'égard de la nitroglycérine, le rôle d'un matelas, et, en absorbant ce liquide, lui communique, pour ainsi dire, une plus grande stabilité chimique; mais c'est là une opinion qui n'a pas le moindre fondement.

Le principal danger de la nitroglycérine, c'est sa grande sensibilité au choc, lorsqu'elle se trouve en contact avec un corps métallique dur, tel que les boîtes de fer-blanc dans lesquelles elle était autrefois contenue. Ce qui fait la sûreté de la dynamite, c'est qu'elle n'est point renfermée dans des enveloppes dures, en contact avec la nitroglycérine et susceptibles de recevoir un choc.

Une cartouche en fer-blanc, remplie de nitroglycérine, ne produit aucune explosion si on la laisse tomber d'une hauteur de plusieurs centaines de pieds sur un sol mou, mais la même cartouche, tombant seulement d'une hauteur de trois pieds sur une enclume, détonera à coup sûr bien qu'il n'y ait pas une seule particule de la substance à l'extérieur.

La nitroglycérine contenue dans un baril en bois, maniée avec des ustensiles en bois, serait aussi sûre, au point de vue du choc, que de l'huile ordinaire; le seul danger serait celui d'une fuite, qui exposerait la nitroglycérine au choc direct de quelque corps dur et élastique.

Ainsi qu'on l'a déjà établi, il n'y a pas, entre la nitroglycérine et la dynamite, cette grande différence de sensibilité que l'on attribue généralement à cette dernière substance. Dans les pays où les préparations de nitroglycérine sont peu employées, on redoute généralement les suintements de ce liquide. Mais il n'y a aucune raison pour qu'une substance poreuse se sépare du liquide qu'elle a absorbé, à moins que cela ne soit sous l'influence de quelque cause étrangère. Ce fait s'est présenté dans quelques occasions ; par exemple, dans un cas où des caisses d'emballage contenant de la dynamite avaient été immergées accidentellement dans l'eau; celle-ci jouit, en effet. de la propriété de déplacer la nitroglycérine de la dynamite. Pour se mettre à l'abri de cet inconvénient, il suffit de faire les caisses d'emballage complétement étanches.

Le coton-poudre n'exige pas autant de précautions, aussi a-t-il le premier rang parmi les nouveaux agents explosifs, sous le rapport de la sûreté qu'il présente dans la fabrication et le transport.

Si la dynamite n'offre pas de danger à l'égard du feu, en revanche le coton-poudre est le plus sûr des deux au point de vue du choc.

Entre les mains des mineurs, les choses sont renversées. Il arrive souvent qu'une cartouche de coton-poudre, d'un diamètre trop grand pour le trou de mine, se trouve arrêtée à moitié chemin. Il y a alors deux partis à prendre : ou retirer la cartouche, ou l'enfoncer jusqu'au fond. On préfère, en général, le second parti, et c'est le plus dangereux, car l'on sait que le coton-poudre est susceptible de détoner par le choc. Les composés de nitro-

glycérine, par suite de leur nature molle et plastique, reprennent ici l'avantage sur le coton-poudre.

Un autre danger que présentent les nouveaux composés explosifs, c'est celui d'une décomposition spontanée qui, produisant le dégagement d'une certaine quantité de chaleur, peut déterminer l'explosion de ces substances. De nombreux accidents produits par le coton-poudre, et attribués à une réaction chimique intérieure, ont fortement ébranlé la confiance du public dans sa stabilité.

D'autre part, on a reconnu que le coton-poudre se conservait très-bien, même dans les pays chauds, sans aucune altération. La véritable cause de cette instabilité chimique, qui appartient à toute la classe des composés azotés, n'a été nettement déterminée que dans ces derniers temps (1).

Après leur nitrification, ces composés retiennent toujours une certaine quantité d'acide azotique ou hypoazotique. Si la substance explosive est liquide, on arrive facilement à la débarrasser de ces acides, en l'agitant avec de l'eau d'abord et ensuite avec une solution alcaline.

Mais si la substance possède une structure granuleuse ou fibreuse, alors elle retient avec une grande tenacité les acides azotique et hypoazotique, pour lesquels les composés azotés présentent une grande affinité. Il est parfaitement évident que si l'on ne parvient pas à se débarrasser de cet acide hypoazotique, ce dernier, qui attaque presque tous les composés organiques, même à la température ordinaire, déterminera une décomposition lente mais certaine qui, se produisant au sein d'une matière azotée, donnera lieu à un dégagement de bioxyde d'azote ou d'acide hypoazotique.

On débarrasse avec la plus grande facilité la nitroglycérine de cet acide par un simple lavage, et l'on n'a jamais négligé cette opération depuis qu'on en a reconnu toute l'importance. De là vient la grande stabilité chimique que possède la dynamite qui, bien qu'employée sous les climats les plus divers, n'a jamais montré la moindre tendance à se décomposer.

On rencontre plus de difficulté à débarrasser le coton-poudre de l'acide qu'il retient, et on n'y était jamais arrivé d'une façon convenable jusqu'à ce que M. Abel eût imaginé de le réduire en pâte. La seule opération qui demande encore à être perfectionnée, c'est le séchage du coton-poudre une fois qu'il a été lavé.

Il est probable que la plupart des cas de combustion spontanée observés tiennent, non pas à un lavage imparfait du coton-poudre, mais bien à un séchage exécuté à une température trop élevée. Aucun composé azoté ne peut rester exposé à la température de l'eau bouillante sans subir une décomposition qui met en liberté de l'acide hypoazotique, ou, ce qui revient au même, du bioxyde d'azote. Il est clair qu'aucun lavage ne saurait rendre le coton-poudre parfaitement sûr, si le procédé employé pour le faire sécher introduit précisément le corps étranger qu'on croyait expulser par le lavage. Par conséquent, le coton-poudre devrait être séché dans le vide, ou bien à l'aide de courants d'air sec et à une température inférieure à 50° centigrades.

On peut débarrasser la nitroglycérine de l'acide hypoazotique qu'elle renferme, en y ajoutant une certaine quantité de nitrate d'urée; mais ce procédé ne réussit pas avec le coton-poudre, à cause de la structure de ce dernier, qui ne permet pas le contact intime du nitrate d'urée avec les molécules de la substance explosive.

---

(1) Nous avons déjà eu occasion de réclamer, en faveur de notre collaborateur Ch. Blondeau, pour ses travaux que les auteurs anglais paraissent ne pas connaître. Voici ce que nous écrivions dans le *Moniteur scientifique*, année 1868, livraison 269, page 237 : « Il y a plus de trois ans (Voir *Moniteur scientifique*, numéros des 1er et 15 octobre 1865) qu'après avoir essayé l'action des différentes substances alcalines sur la poudre-coton pour la débarrasser des acides qu'il retient, M. Blondeau a été conduit à donner la préférence à l'ammoniaque, qui lui a paru satisfaire à toutes les conditions exigées. » Voir son Mémoire dans lesdits numéros des 1er et 15 octobre 1865 du *Moniteur scientifique*, qui donne l'histoire complète du coton-poudre, des divers procédés employés pour le préparer, de ses altérations, etc., etc., Mémoire qui ne forme pas moins de 25 de nos grandes pages. Mais il est dit qu'on observera toujours la conspiration du silence sur les travaux de M. Ch. Blondeau. Dr Q.

Le docteur Sprengel a proposé d'ajouter dans le même but, à la nitroglycérine, une base organique soluble; mais la stabilité chimique de cette substance s'est montrée jusqu'ici très-suffisante, sans avoir recours à cette précaution. D'ailleurs, quand la nitroglycérine se solidifie sous l'influence du froid, elle se sépare de la base, et lorsqu'ensuite on la fait dégeler, elle ne forme plus une solution homogène.

En résumé, la nitroglycérine a une bien plus grande stabilité chimique que le coton-poudre, à la condition toutefois qu'elle soit complétement débarrassée de l'acide azotique qu'elle renferme à l'état libre. Autant la nitroglycérine impure offre de danger sous le rapport des décompositions spontanées, autant la nitroglycérine pure présente de garantie au point de vue de la stabilité chimique.

Les doutes que l'on avait jusqu'ici au point de vue de la stabilité chimique des composés azotés, ont servi de prétexte aux compagnies de chemins de fer pour se refuser au transport de ces substances. Mais quand on voit les chemins de fer étrangers transporter depuis plusieurs années des milliers de tonnes de ces composés, quand on songe que ces produits sont devenus l'objet d'un grand commerce sans donner lieu à aucun accident, il semble convenable que les entrepreneurs de transports publics fournissent de meilleures raisons pour motiver leur refus.

Généralement ceux-ci ne se donnent pas la peine d'étudier les questions, et rien ne peut mieux donner une idée de leur manière d'agir que le fait suivant : certaines compagnies refusent de transporter le coton-poudre humide, tandis qu'elles admettent le transport de la poudre de fulmi-coton, qui, très-divisée et imprégnée de nitrates, est beaucoup plus dangereuse que le coton-poudre ordinaire, même à l'état sec.

Un pareil état de choses est profondément regrettable. Il faut absolument que les substances explosibles soient transportées par un moyen ou par un autre, sous peine de renoncer à l'usage du fer, du charbon, des pierres, et en général de tous les produits des mines.

Ceci admis, il est préférable (et cette solution diminue les chances d'accidents) que ces substances soient expédiées ouvertement et manipulées par les agents d'une grande compagnie, qui peut et qui doit prendre toutes les précautions nécessaires, que d'être exposées aux mains d'intermédiaires clandestins, insouciants et ignorants.

Sans doute, les compagnies de chemins de fer ont le devoir de veiller à ne pas transporter sur leurs lignes des marchandises d'un caractère dangereux et qui déjoueraient toutes les mesures de précaution qu'on pourrait prendre ; mais quand une longue expérience a écarté toute crainte de danger, il y va de l'intérêt de tous que ces compagnies prennent la question en considération et renoncent à des errements dans le genre de celui que nous avons signalé ci-dessus.

Il n'a point été enregistré d'accidents arrivés dans les mines par suite de combustions spontanées. Les accidents isolés produits par les nouveaux agents explosifs tiennent à l'oubli des précautions les plus élémentaires; ils se sont produits parce qu'on avait fait dégeler de la nitroglycérine d'une façon irrationnelle, ou que l'on avait débourré, sans précautions, un trou de mine qui n'était pas parti; parce que l'on avait forcé dans un trou de mine des cartouches de coton-poudre d'un diamètre trop grand, ou bien enfin, parce que l'on avait joué avec les amorces fulminantes. Le seul remède contre ce genre d'accidents, c'est l'instruction des mineurs.

L'un des plus graves reproches que les mineurs adressent aux nouvelles substances explosibles, c'est de dégager, par suite de la combustion, des gaz d'une nature vénéneuse, qui ont pour leur santé les résultats les plus fâcheux. On ne fit d'abord que peu d'attention à ces plaintes, attendu que si ces gaz sont nuisibles le mineur doit se donner le temps de se retirer, ou le propriétaire de la mine doit améliorer la ventilation. Ensuite il n'est pas possible, avec les connaissances actuelles de la chimie, d'expliquer la présence de gaz vénéneux dans es produits de la combustion de ces substances. En effet, la théorie nous apprend et la pratique confirme ce fait, qu'à la température excessivement élevée produite par la détonation d'une substance explosive, aucune combinaison chimique complexe ne saurait exister. Par suite, quand la nitroglycérine fait explosion, elle doit se convertir en acide carbonique, oxyde

de carbone, vapeur d'eau et azote. M. Berthelot a tout récemment donné l'autorité de son adhésion à cette manière de voir, qui est la seule admissible.

Dans ces conditions, il me semble possible d'expliquer les plaintes réitérées des mineurs, au sujet de la nature vénéneuse des produits de la combustion, autrement que par la présence d'une certaine quantité de gaz hypoazotique. Mais il est évident que ces vapeurs nitreuses ne peuvent pas davantage échapper à la décomposition sous l'influence d'une température d'au moins 3000° centigrades; si donc elles se produisent, cela ne peut tenir qu'à un mauvais emploi de la substance explosive. Quand une cartouche de dynamite brûle sans faire explosion, la combustion a lieu à une température beaucoup plus basse; l'acide nitrique contenu dans la nitroglycérine ne cède qu'une partie seulement de son oxygène et dégage du bioxyde d'azote qui, au contact de l'atmosphère, se convertit en vapeurs d'acide hypoazotique.

C'est ce qui doit se passer dans les mines. La faute que l'on commet généralement consiste à ne pas assujettir avec soin l'amorce détonante à la fusée, et surtout la fusée à la cartouche. En chargeant le trou de mine, le mineur retire la fusée et l'amorce de la cartouche, en les laissant ensuite séparées, de telle sorte que l'amorce ne peut pas exercer convenablement son action. Voici alors ce qui arrive : une partie de la dynamite brûle en émettant des vapeurs d'acide hypoazotique, tandis qu'une autre partie fait explosion sous l'influence de la pression combinées.

Dans ce cas, l'effet produit est bien inférieur à celui d'une explosion proprement dite, et, en outre, il y a dégagement de vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique. Ainsi peuvent s'expliquer les contradictions qu'on rencontre dans les récits des mineurs touchant l'influence des gaz produits par la combustion. Tout en travaillant dans des conditions également mauvaises de ventilation, les uns n'ont pas ressenti le moindre inconvénient, tandis que d'autres prétendent avoir été sérieusement incommodés par la nature vénéneuse de ces produits gazeux.

L'auteur de cette conférence a eu occasion d'essayer un grand nombre de substances explosives dans les mines; il n'a jamais été incommodé par la fumée et peut affirmer, d'après son expérience personnelle, que la production des gaz nuisibles est le résultat non de l'usage, mais d'un mauvais emploi de ces substances.

Quoi qu'il en soit, nous pouvons résumer ainsi qu'il suit la question des nouveaux agents explosibles :

Le coton-poudre et les préparations de nitroglycérine sont les seules substances explosives susceptibles, dans une certaine mesure et pour certains objets déterminés, de remplacer la poudre ordinaire.

Le coton-poudre, fabriqué dans des conditions convenables de stabilité chimique, est, sans contredit, le plus sûr de tous les agents explosifs. Au point de vue du magasinage et de l'emploi dans les mines, le coton-poudre et les préparations de nitroglycérine peuvent être considérés comme également sûrs.

Les meilleures préparations de nitroglycérine ont sur le coton-poudre et quelques autres composés, l'avantage d'avoir, à volume égal, une puissance supérieure; c'est là le point capital dans le sautage des roches, car il procure à la fois économie de temps et de travail.

Analysé de l'anglais par P. Challiot, sous-ingénieur de la marine.

(Extrait de la *Revue maritime et coloniale.*)

SUR LES NITROSAMINES AROMATIQUES

Par M. O. Witt.

(Traduit par M. Aug. Guerout.)

Les amides constituent en chimie organique une importante classe de composés que l'on retrouve dans toutes les séries des combinaisons du carbone.

Ils se produisent lorsque l'on remplace dans l'ammoniaque un ou plusieurs atomes d'hy-

drogène par des radicaux organiques. Grâce à la facilité avec laquelle ils donnent lieu à diverses réactions et grâce aussi à leurs propriétés, la plupart très-nettes, ils ont été l'objet de recherches nombreuses et étendues.

En considérant la constitution des amides, on voit que le remplacement de l'hydrogène de l'ammoniaque ne se fait pas le plus souvent de la même façon que celui de l'hydrogène uni au carbone. Tandis qu'il est relativement facile de substituer à ce dernier hydrogène des radicaux acides, il est, au contraire, difficile d'introduire dans la molécule ammoniacale les halogènes et les radicaux des acides organiques. Et lorsque l'on y parvient, on obtient comme résultat un corps instable et qui se décompose sous les moindres influences. Il suffit, pour s'en convaincre, de se rappeler les terribles propriétés explosives des composés $AzCl^3$, AzH^2I, $AzHI^2$ et AzI^3. La bichloréthylamine de Wurtz, dont la formule probable est $AzC^2H^5Cl^2$, est également un corps très-peu stable.

On réussit cependant à produire des composés dans lesquels l'hydrogène ammoniacal est remplacé par un groupe négatif, un acide très-faible, il est vrai, et qui, malgré cela, présentent une grande stabilité. Ce sont les dérivés nitrosés des imides organiques. Jusqu'à ces derniers temps, les imides étaient les seuls corps dans lesquels on avait pu faire entrer le groupe AzO. Cette introduction avait eu lieu, il est vrai, de différentes manières.

Relativement à la façon dont le groupe AzO est introduit dans les imides, on peut, avec Bæyer (1), distinguer deux cas :

1° Le groupe AzO s'unit d'une façon permanente avec l'azote en se substituant à l'hydrogène de l'imide. On a ainsi des composés ayant pour formule générale.

$$Az \begin{cases} -R^1 \\ -AzO \\ -R^1 \end{cases}$$

2° Le groupe AzO s'unit sans doute d'abord avec l'azote, mais le corps ainsi produit se transforme aussitôt par suite d'un déplacement atomique en un composé nitrosé dans lequel le groupe AzO est uni au carbone. Tel est le cas de l'acide nitrosobarbiturique et des dérivés nitrosés de l'indol.

A ces derniers se rattachent les corps nitrosés que l'on a préparés en grand nombre dans ces derniers temps sans l'intermédiaire de l'hydrogène de l'imide.

C'est des corps de la première classe que nous nous proposons de nous occuper ici. Dans le courant des vingt-cinq dernières années, on a préparé de nombreux représentants de cette classe de composés. Mais ils étaient tous dérivés des corps de la série grasse. En préparant une combinaison analogue dérivée de la diphénylamine par un procédé général applicable à toutes les amines aromatiques secondaires, nous avons démontré que cette classe de composés existe aussi dans la série aromatique.

Il serait donc convenable de choisir pour cette classe de corps un nom générique qui les distinguât des composés nitrosés proprement dits. Nous proposons pour cela le terme de *nitrosamine*. Il désigne brièvement des dérivés de l'ammoniaque contenant le groupe AzO directement uni avec l'azote. La nitrosobiéthyline de Geuther s'appellerait alors *diéthylnitrosamine*, l'azoconydrine de Wertheim prendrait le nom de *conylnitrosamine*.

L'histoire des nitrosamines remonte à 1850.

A cette époque, Hofmann (2), en faisant agir l'acide azoteux sur l'éthylamine, obtint, outre de l'eau, de l'azote et du nitrite d'éthyle, un corps huileux neutre dont il ne détermina pas la constitution.

Plus tard, Perkin et Church (3) (1856) firent réagir le nitrite de potasse sur les chlorhydrates d'aniline et de naphtylamine. S'appuyant sur la possibilité de l'existence des *substitutions nitrosées*, possibilité qui avait été mise en avant par Laurent dans le développement de sa

(1) Bæyer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1869, p. 683.

(2) Hofmann, *Jahresbericht*, 1850, p. 441.

(3) Perkin et Church, *Quart. Journal Chemical Society*, t. IX, p. 1.

théorie des types, ils supposèrent dans les produits de leurs réactions la présence du groupe AzO et les désignèrent par les noms de *nitrosonaphtyline* et *nitrosophényline*. Bientôt ils reconnurent que ces bases étaient d'une nature plus compliquée et les nommèrent *azodinaphtyldiamine* et *azodiphényldiamine*. Ce sont ces corps qui furent plus tard étudiés à fond par Griess, qui les considéra définitivement comme des composés amido-azotés.

En 1862, Wertheim (1) fit agir sur la coniine pure l'acide azoteux sec. Il se produisit un changement de couleur et on obtint un corps qui, après plusieurs purifications, avait pour composition $C^8H^{14}Az^2O$.

Wertheim le nomma azoconydrine et étudia avec beaucoup de soin ses propriétés.

Mais, dès 1863 (2), il reconnut sa véritable nature ; un grand nombre de décompositions et de déterminations de densité de vapeur lui montrèrent qu'il avait affaire à *de la coniine dans laquelle 1 atome d'hydrogène était remplacé par du bioxyde d'azote* (stickoxyd). Il assigna à ce corps, qu'il appela *stickoxydconiin*, et que nous nommerions *conylnitrosamine*, la formule suivante, parfaitement exacte :

$$Az\begin{cases} = (C^8H^{14})^2 \\ - AzO \end{cases}$$

Il décrivit en même temps (3) la *stickoxydpipéridine* ou pentylinnitrosamine obtenue par l'action de l'acide azoteux anhydre sur la pipéridine, d'une façon analogue à la conylnitrosamine. Il lui donna pour formule :

$$Az\begin{cases} = (C^5H^{10})^2 \\ - AzO \end{cases}$$

Dans la même année, Geuther et Kreutzhage (4), en distillant à plusieurs reprises avec du nitrite de potasse le sulfate de diéthylamine, obtinrent une huile jaunâtre, volatile sans décomposition, et dont ils étudièrent les propriétés ; ils lui assignèrent pour formule :

$$Az\begin{cases} - C^2H^5 \\ - AzO \\ - C^2H^5 \end{cases}$$

et lui donnèrent le nom de *nitrosobiéthyline* ; cette diéthylnitrosamine était le même produit qu'Hofmann avait déjà obtenu en 1850. Sa formation au moyen du nitrite de monoéthylamine fut plus tard confirmée par Linnemann et Siersch (5). Ils obtinrent, en faisant bouillir longtemps une solution aqueuse de nitrite de monoéthylamine, de l'alcool, de l'azote, de l'eau et enfin de la diéthylnitrosamine. Linnemann (6) réalisa également plus tard la formation de la dipropylnitrosamine dans les mêmes circonstances au moyen du nitrite de monopropylamine. Cette formation d'amines tertiaires au moyen d'amines primaires a lieu sans doute d'après l'équation suivante :

$$2\left(Az\begin{cases} - C^2H^5 \\ - H \\ - H \end{cases}\right) + HOAzO = Az\begin{cases} - C^2H^5 \\ - AzO \\ - C^2H^5 \end{cases} + AzH^3 + H^2O$$

Bunge (7) considère les nitrosamines comme *une sorte d'amides de l'acide nitreux*. Il a préparé deux de ces corps, la pipérylnitrosamine et la diéthylnitrosamine, en soumettant à l'action de la chaleur les nitrites correspondants :

$$Az\begin{cases} = (C^5H^{10})^2 \\ - H \\ - H \\ - OAzO \end{cases} = Az\begin{cases} = (C^5H^{10})^2 \\ - AzO \end{cases} + H^2O$$

(1) Wertheim, *Annalen*, t. CXXIII, p. 157. — *Jahresbericht*, 1862, p. 364.
(2) Wertheim, *Jahresbericht*, 1863, p. 437.
(3) Wertheim, *Annalen*, t. CXXVII, p. 75. — *Jahresbericht*, 1863, p. 439.
(4) Geuther et Kreutzhage, *Annalen*, t. CXXVIII, p. 151.
(5) Linnemann et Siersch, *Zeitschrift für Chemie*, 1868, p. 65.
(6) Linnemann, *Annalen*, t. CLI, p. 48.
(7) Bunge, *Zeitschrift für Chemie*, 1868, p. 649.

Les recherches d'Hofmann et de Linnemann démontrèrent la possibilité de produire les nitrosamines au moyen des amines primaires. Mais les amines tertiaires elles-mêmes peuvent, par la substitution de AzO à un radical monoatomique carboné, se convertir en nitrosamines. Tel est le cas qu'a étudié M. Rohde (1).

En distillant de la tribenzylamine avec de l'alcool et de l'acide azotique, il a obtenu de l'essence d'amandes amères et de l'eau, et, en outre, un corps d'abord huileux qui se solidifie ensuite. Ce composé cristallise dans l'alcool en écailles et en tables; c'est de la dibenzylnitrosamine.

Sa formation a lieu d'après l'équation :

$$Az\begin{cases}-\ C^7H^7\\-\ C^7H^7\\-\ C^7H^7\end{cases}+\ HOAzO^2\ =\ Az\begin{cases}-\ C^7H^7\\-\ AzO\\-\ C^7H^7\end{cases}+\ H^2O\ +\ \begin{matrix}C^6H^5\\|\\C=O\\|\\H\end{matrix}$$

Les propriétés de ces corps ont été étudiées avec soin par M. Rohde. Les alcalis n'ont pas d'action sur lui; les agents réducteurs le convertissent en dibenzylamine, en mettant en liberté de l'ammoniaque. Le brome produit de la dibenzylamine bibromée.

Heintz a constaté d'une façon analogue la production de la diéthylnitrosamine au moyen de la triéthylamine.

Toutes les nitrosamines que nous venons de mentionner étaient des corps neutres. Mais, dès 1866, Heintz (2) avait préparé une nitrosamine présentant les caractères d'un acide fort et bibasique.

La raison de ces propriétés est dans la nature de la matière première employée. L'imide acide :

$$Az\begin{cases}-\ CH^2.COOH\\-\ H\\-\ CH^2.COOH\end{cases}$$

l'acide biglycolamidique, lorsqu'on le traite par l'acide azoteux naissant (en ajoutant $CaAz^2O^4$ à la solution azotique de l'acide biglycolamidique) donne lieu à la formation d'un nouvel acide nommé par Heintz *acide nitrosobiglycolamidique* et qui n'est autre que la diacétylglycolylnitrosamine.

$$Az\begin{cases}-\ CH^2CO\\\qquad\dot{O}H\\-\ H\\\qquad OH\\-\ CH^2\dot{C}O\end{cases}+\ HO.AzO\ =\ H^2O\ +\ Az\begin{cases}-\ CH^2CO\\\qquad\dot{O}H\\-\ AzO\\\qquad OH\\-\ CH^2\dot{C}O\end{cases}$$

Toutes ces nitrosamines, à l'exception de la dibenzylnitrosamine, dérivent d'amides de la série grasse. Mais le radical aromatique, le benzyle, se comporte dans toutes ces combinaisons exactement comme les radicaux de la série grasse et non comme les véritables radicaux aromatiques.

Griess (3) a le premier préparé une nitrosamine mixte contenant, en même temps que le groupe AzO, un radical de la série grasse et un radical aromatique.

Opérant d'une façon analogue à la marche suivie par Wertheim, il traita par l'acide azoteux anhydre la monoéthylaniline sèche. Il obtint ainsi de la phényléthylnitrosamine.

$$Az\begin{cases}-\ C^6H^5\\-\ AzO\\-\ C^2H^5\end{cases}$$

Ce corps se présentait sous la forme d'une huile lourde, se volatilisant avec la vapeur d'eau et que les agents réducteurs convertissaient aisément en éthylaniline avec formation de bioxyde d'azote.

---

(1) Rohde, *Annalen*, t. CLXI, p. 368.

(2) Heintz, *Annalen*, t. CXXXVIII, p. 300.

(3) Griess, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1874, p. 218.

Bien que cette nitrosamine eût été préparée à l'aide d'une amine secondaire que l'on classe en général parmi les composés aromatiques, sa formation ne démontrait pas cependant l'existence des nitrosamines aromatiques pures. Car, d'un côté, l'éthylaniline se comporte non pas comme une amine aromatique, mais bien plutôt comme une amine grasse ; de l'autre, on pouvait se demander si les amines aromatiques secondaires, qui sont dénuées presque complétement de propriétés basiques, peuvent fixer avec une certaine stabilité le groupe acide.

Un composé nitrosé, d'une nature toute particulière, avait été préparé par Bæyer (1) en faisant agir l'acide azoteux sur l'hydrazobenzol. Ce composé nitrosé est excessivement instable, et, par conséquent, n'a pu être soumis à l'analyse ; mais, d'après sa formation, il ne peut avoir pour formule que celle-ci :

$$\begin{array}{l} C^6H^5 \\ | \\ Az - AzO \\ Az - AzO \\ | \\ C^6H^5 \end{array}$$

Nous avons cherché, en produisant des nitrosamines aromatiques pures et en imaginant des méthodes pour leur préparation, à établir la généralité de leur formation. Les pages suivantes contiennent la description des recherches que nous avons entreprises dans ce but.

Recherches originales.

La formation de toutes les nitrosamines dont nous avons parlé jusqu'ici repose sur la réaction générale :

$$Az\begin{cases} = R^2 \\ - H \end{cases} + HOAzO = H^2O + Az\begin{cases} = R^2 \\ - AzO \end{cases}$$

Mais les conditions de cette formation peuvent être variées à l'infini. Ainsi, lorsque la réaction ne réussit pas en faisant passer de l'acide azoteux sur l'amine en expérience, on peut employer cet acide à l'état naissant en se servant de nitrite de potasse.

Si, au contraire, l'action est trop violente, on peut la modérer en remplaçant par un radical alcoolique un des atomes d'hydrogène qui concourent à la formation de la molécule d'eau.

Cette substitution peut se faire de deux manières, ainsi que le montrent les égalités suivantes, dans lesquelles A désigne un radical alcoolique.

$$\text{I.}\quad Az\begin{cases} = R^2 \\ - H \end{cases} + AOAzO = AOH + Az\begin{cases} = R^2 \\ - AzO \end{cases}$$

$$\text{II.}\quad Az\begin{cases} = R^2 \\ - A \end{cases} + HOAzO = AOH + Az\begin{cases} = R^2 \\ - AzO \end{cases}$$

C'est d'après la dernière de ces deux méthodes que Rohde et Heintz ont préparé leurs nitrosamines.

Le premier mode de formation n'avait pas été employé jusqû'à présent.

Comme point de départ de la formation d'une nitrosamine aromatique, nous avons pris la diphénylamine, que l'on peut aisément se procurer en grande quantité dans le commerce.

On sait que l'acide azoteux réagit très-violemment sur les amines aromatiques. L'action de ce corps sur les amines primaires a été étudiée par Griess. Il se produit, suivant la durée de la réaction et la façon dont elle a lieu, des composés variables. Presque toujours, il se forme en même temps et souvent en grande quantité des corps résineux, de couleur foncée, produits par l'action de l'acide azoteux en excès.

Lorsqu'on traite par Az^2O^3 la diphénylamine en solution éthérée ou alcoolique, elle s'échauffe fortement et donne naissance à un produit difficile à purifier.

---

(1) Bæyer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1869, p. 683.

Pour obtenir une action modérée de l'acide azoteux, nous avions à notre disposition trois procédés :

1° Faire agir la diphénylamine et l'acide azoteux l'un sur l'autre en proportions *équivalentes*.
2° Traiter la diphénylamine par les éthers nitreux, et, en particulier, par le nitrite d'éthyle.
3° Faire agir l'acide azotoux sur la méthyldiphénylamine.

Nous avons essayé ces trois méthodes, mais les deux premières nous ont donné de si excellents résultats que nous n'avons pas jugé nécessaire pour le moment d'approfondir la dernière.

A. — Action de quantités équivalentes d'acide azoteux et de diphénylamine.

L'exécution de cette méthode était facilitée par le peu de stabilité des sels des imides aromatiques.

Dans 10 parties de benzine, on dissout 1 partie de diphénylamine, et, au moyen d'un tube à dégagement très-large, on fait passer dans la solution un courant abondant d'acide chlorhydrique.

Il se forme immédiatement un précipité blanc caillebotté cristallin de chlorhydrate de diphénylamine.

Lorsque ce précipité ne s'accroît plus et que l'acide chlorhydrique n'est plus absorbé, on suspend l'opération. Après refroidissement, on sépare le précipité par filtration et on le fait sécher ; il est très-stable à l'air sec.

Pour préparer la nitrosamine, on pèse des quantités égales de ce sel et de nitrite de potasse ; la théorie exige 85 parties de nitrite pour 205 de chlorhydrate ; mais comme le nitrite de potasse du commerce est souvent très-impur, on est forcé d'en prendre un excès. On dissout le nitrite, dans un flacon à émeri, dans 50 parties d'eau, et, dans cette solution, on verse goutte à goutte de l'acide acétique étendu. L'acide acétique neutralise d'abord l'alcali contenu dans le nitrite ; plus tard, il se dégage de l'acide carbonique. Aussitôt que l'on aperçoit des vapeurs rouges, on cesse d'ajouter de l'acide acétique.

On introduit alors dans le flacon, par petites portions et en agitant chaque fois, le chlorhydrate de diphénylamine.

Ce sel se dédouble peu à peu en acide chlorhydrique et en diphénylamine libre, qui se dépose sous forme de liquide huileux et présente ainsi une grande surface à l'action de l'acide azoteux naissant produit par l'influence de l'acide chlorhydrique.

En agitant continuellement le flacon fermé, on active la décomposition du sel et on multiplie les contacts de la diphénylamine avec le liquide. La masse, d'abord pâteuse, devient de plus en plus oléagineuse. Bientôt, cependant, la nitrosamine produite se trouve en tel excès que la couche huileuse redevient solide et se prend en cristaux. Dès que ce point est atteint, on filtre, on lave la nitrosamine avec de l'eau pure, on l'exprime et on la dissout dans la benzine pure (de 3 à 5 fois son poids). A cette solution, on ajoute 2 fois son volume d'alcool à 95 et on abandonne le liquide à l'évaporation dans une capsule. A mesure que la benzine s'évapore, la nitrosamine, peu soluble dans l'alcool, se dépose, et, au bout de vingt-quatre heures, le vase est rempli d'une magnifique cristallisation.

La liqueur-mère foncée, soumise encore à l'évaporation, fournit une nouvelle quantité de cristaux, mais moins purs. Ce n'est que par ce moyen que l'on arrive facilement à obtenir la nitrosamine parfaitement pure. La cristallisation de la matière brute dans l'alcool ou l'acide acétique chauds ne fournit que des produits impurs.

B. — Action du nitrite d'éthyle sur la diphénylamine

L'action du nitrite d'éthyle pur sur la diphénylamine se fait très-nettement et a lieu instantantément peu de degrés au-dessus du point d'ébullition du nitrite d'éthyle (18 à 20 degrés). A une température plus basse, elle se fait peu à peu.

Nous avons obtenu le nitrite d'éthyle pur par la méthode élégante de M. E. Kopp. Dans une cornue à col relevé, nous avons introduit du cuivre métallique. Le col de la cornue était

en relation avec un flacon de Woulff rempli d'eau à 20 degrés. Le tube à dégagement de ce flacon débouchait dans un tube en U entouré d'un mélange frigorifique et dont l'autre extrémité se reliait à un réfrigérant à reflux alimenté avec de l'eau glacée. L'appareil étant ainsi disposé, nous avons introduit par la tubulure de la cornue un mélange de 100 grammes d'alcool à 95 pour 100 et de 100 grammes d'acide nitrique de 1.455, et nous avons fermé ensuite la tubulure. Sans avoir besoin de chauffer la cornue, il se produisit une violente réaction. Il se dégagea du nitrite d'éthyle et un peu d'alcool.

Ce dernier se condensa en partie dans le col de la cornue ; le reste fut retenu par l'eau. Le nitrite d'éthyle traversa l'eau et se condensa dans le tube en U sous forme d'un liquide jaune pâle, très-mobile.

Nous avons pu ainsi, avec 100 grammes d'alcool, préparer en une demi-heure 25 grammes de nitrite d'éthyle pur.

Pour préparer la nitrosamine, nous avons opéré comme il suit :

Nous avons dissous 1 partie de diphénylamine dans 3 parties de benzine et nous avons ajouté à la solution refroidie 10 parties de nitrite d'éthyle pur.

Nous avons ensuite chauffé le mélange pendant quelques minutes à 30 degrés environ dans un ballon communiquant avec un réfrigérant à reflux. La nitrosamine se produisit immédiatement et l'excès de nitrite d'éthyle se dégagea. Nous avons alors comme précédemment mélangé la solution avec 2 fois son volume d'alcool et fait cristalliser la nitrosamine par l'évaporation spontanée de la benzine.

Si, au lieu d'employer le nitrite d'éthyle pur, on se sert de l'éther nitreux ordinaire, la réaction est beaucoup plus compliquée ; elle varie même beaucoup, suivant la température à laquelle elle a lieu.

1° Si on verse sur 1 partie de diphénylamine 15 parties d'éther nitreux brut, en ayant soin de tenir dans l'eau glacée le matras dans lequel on opère, la diphénylamine se dissout en se colorant en brun, et bientôt il se dépose un précipité jaune cristallin composé de la nitrosamine pure.

2° Si, au lieu de refroidir le mélange, on l'abandonne à la température ordinaire, il se produit également un précipité ; mais ce précipité n'est pas de la diphénylnitrosamine. En le faisant recristalliser dans l'alcool ou dans le mélange de benzine et d'alcool, on l'obtient sous forme de belles aiguilles ou d'écailles blanches.

Il se produit encore, quand on abandonne à elle-même, à la température ordinaire, après l'avoir additionnée d'éther nitreux brut, une solution de diphénylnitrosamine dans la benzine.

Ce corps se dissout avec une coloration violette dans l'acide sulfurique concentré ; lorsqu'on le fait bouillir, en solution acétique, avec de l'aniline, il donne, entre autres produits, de l'amido-azobenzine.

Par une ébullition prolongée avec une solution étendue de potasse, il se convertit en un nouveau composé. Le chlorure d'acétyle, l'acide acétique anhydre et l'acide chlorhydrique sec, lorsqu'on les fait agir sur sa solution dans la benzine, produisent des précipités résineux.

De nombreuses analyses nous ont donné des résultats concordants, mais ne permettant pas d'établir une formule simple.

I. $0^{gr}.2154$ de matière ont donné :

$CO^2 = 0^{gr}.4699$ correspondant à 59.9 pour 100 C.
$H^2O = 0^{gr}.0818$ — à 4.2 — H.

II. $0^{gr}.2096$ de matière ont donné :

$CO^2 = 0^{gr}.4598$ correspondant à 59.84 pour 100 C.
$H^2O = 0^{gr}.0817$ — à 4.3 — H.

III. $0^{gr}.2202$ de matière ont donné :

$CO^2 = 0^{gr}.4819$ correspondant à 59.7 pour 100 C.
$H^2O = 0^{gr}.0850$ — à 4.29 — H.

IV. $0^{gr}.3092$ de matière ont donné 42 centimètres cubes d'azote humide à 18 degrés et sous une pression de $723^{mm}.5$, ce qui correspond à 14.91 pour 100 d'azote.

3° Ce composé particulier se transforme par oxydation en un nouveau corps que l'on peut obtenir aussi directement au moyen de la diphénylamine en la chauffant ou l'abandonnant pendant deux à trois jours avec de l'éther nitreux brut. Ce produit d'oxydation est jaune foncé et cristallin et possède la propriété de se dissoudre dans une lessive de soude étendue et bouillante, en la colorant en rouge foncé. Par refroidissement, il se dépose de nouveau en flocons jaunes.

PROPRIÉTÉS ET RÉACTIONS DE LA DIPHÉNYLNITROSAMINE

La diphénylnitrosamine obtenue par l'une des méthodes que nous avons indiquées se présente sous forme de beaux cristaux jaunes clairs, souvent très-volumineux, et dont le point de fusion est 66°.5. Leur examen cristallographique a été fait par le docteur Arzruni.

Ils appartiennent au système klinorhombique ; les faces observées sont les suivantes : $c = p$, $m = m$, $k = e^1$, $h = a^1$.

La plupart des cristaux sont en tables suivant c et présentent les faces m sous forme de faces latérales étroites. k et h ne forment que de légères troncatures des angles du prisme.

Ces cristaux ont une belle couleur jaune et sont complétement transparents. Les mesures des angles exécutées sur six cristaux ont donné les valeurs suivantes :

m	:	m	* 92°.8′	.....
m	:	p	* 90°.42′	.....
e^1	:	e^1	* 114°.48′	.....
e^1	:	p	122°.40′	122°.36′
a^1	:	p	121°.31′	121°.55′

Les valeurs marquées d'une astérisque ont servi à calculer le rapport des axes :

$$a : b : c = 0.9635 : 1 : 1.5636,$$

et l'inclinaison des axes $(a : c)$, $\beta = 90°.58'$.

Le plan des axes optiques est le plan de symétrie.

L'analyse de ces cristaux a confirmé leur constitution présumée.

I. $0^{gr}.2889$ de matière ont donné $0^{gr}.7734$ CO^2 et $0^{gr}.1375$ H^2O.

II. $0^{gr}.304$ de matière ont donné $38^{cc}.15$ d'azote humide à 18 degrés et sous une pression de $725^{mm}.8$.

	Calculé.		Trouvé. I	Trouvé. II
C^{12}	144	72.77	73.00	.....
H^{10}	10	5.05	5.28	.....
Az^2	28	14.14	.....	13.96
O	16	8.06	.....	.....

La diphénylnitrosamine est très-soluble dans la benzine, ainsi que dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable chauds ; elle est moins soluble dans l'acide acétique froid, encore moins dans l'alcool froid, très-peu dans l'essence de pétrole, et pas du tout dans l'eau.

Elle est attaquée par les acides forts. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré en le colorant en bleu, en même temps qu'il se dégage du bioxyde d'azote. Elle se dissout également, mais avec moins de facilité, dans l'acide chlorhydrique concentré.

L'acide azotique, en agissant sur ce corps, produit un composé jaune que nous n'avons pas étudié.

Les alcalis sont sans action sur cette nitrosamine. Nous avons étudié la façon dont elle se comporte avec le brome et les agents réducteurs, ainsi qu'avec l'éther nitreux brut. Nous avons déjà fait connaître plus haut cette dernière action.

Action du brome.

1re *expérience.* — Nous avons dissous dans beaucoup d'acide acétique cristallisable 1 molécule de diphénylnitrosamine et nous avons ajouté au liquide par petites portions une solu-

tion de 2 molécules de brome dans l'acide acétique. La masse s'échauffa fortement, devint huileuse, et il se produisit un précipité violet. Les cristaux obtenus avaient l'aspect de la diphénylamine tétrabromée et présentaient le même point de fusion, 182 degrés.

2e *expérience.* — 1 molécule de diphénylnitrosamine fut dissoute dans la benzine ; on y ajouta de l'acide acétique étendu (pour absorber l'acide bromhydrique formé), on plaça le vase dans un mélange frigorifique et on y versa une solution acétique de 2 molécules de brome. La solution ainsi obtenue fut lavée à l'eau et on distilla au bain-marie la majeure partie de la benzine. La solution laissa déposer également par refroidissement de la diphénylamine tétrabromée.

3e *expérience.* — 1 molécule de diphénylnitrosamine fut mélangée avec 4 molécules de brome, ces deux corps étant en solution acétique. Dans ce cas encore, on n'obtint comme produit que de la diphénylamine tétrabromée. Dans les liqueurs-mères des expériences 1 et 2, on constata la présence de la nitrosamine inattaquée.

La réaction a donc lieu dans tous les cas de telle sorte que 2 atomes d'hydrogène de chaque groupe phénylique se trouvent remplacés par 2 atomes de brome, en même temps que l'acide bromhydrique naissant chasse de la combinaison le groupe Az O. La préparation de la diphénylnitrosamine bromé ne peut donc se faire par ce procédé.

Action des agents réducteurs sur la diphénylnitrosamine.

Lorsqu'on traite de la nitrosamine par le zinc et l'acide chlorhydrique fumant, la réduction ne s'opère que lentement. Le produit final est, d'une part, une solution de chlorure de zinc dans laquelle nous n'avons pu déceler d'ammoniaque ; de l'autre, un gâteau résineux nageant sur le liquide. Lorsqu'on distille ce dernier, il répand l'odeur caractéristique de la diphénylamine et le produit distillé présente la réaction bien connue de cette base avec l'acide sulfurique et l'acide azotique.

La réduction réussit mieux avec l'amalgame de sodium. A une solution froide de la nitrosamine dans l'alcool, on ajoute de l'amalgame de sodium à 5 pour 100 jusqu'à ce qu'une goutte du liquide évaporée sur un verre de montre ne se colore plus en bleu par l'acide sulfurique. De temps en temps, on acidifie la liqueur par l'acide acétique. Quand la réaction est terminée, on évapore la solution, on épuise le résidu par l'essence de pétrole et on isole la diphénylamine que l'on peut reconnaître par son point de fusion (53°.5) et sa réaction colorée.

Nous indiquerons en terminant que nous avons encore préparé les corps suivants, bien que nous ne les ayons pas obtenus assez purs pour les analyser :

La *diparatoluylnitrosamine.* — Par l'action en vase clos à 60 degrés du nitrite d'éthyle pur sur la diparatoluylamine. Ce corps donne avec l'acide sulfurique concentré une coloration verte. Il se présente sous forme de gros prismes jaunes.

La *diorthotoluylnitrosamine.* — Par l'action de C^2H^5AzO sur la diorthotoluylamine. Se colore par l'acide sulfurique en bleu verdâtre ; est encore liquide à — 18 degrés.

La *dinaphtylnitrosamine.* — Par l'action du nitrite de potasse sur le chlorhydrate de dinaphtylamine. Donne, avec H^2SO^4, une coloration verte. Prismes courts.

Griess a fait connaître l'action de l'acide azoteux sur les amines aromatiques primaires ; Bæyer son action sur les amines aromatiques tertiaires. Le présent Mémoire fait connaître l'action de cet acide sur les amines secondaires. Tandis que les amides donnent naissance à des corps diazotés facilement décomposables (azotamines), les imides forment, au contraire, des nitrosamines plus stables. Tous deux contiennent dans leur molécule 2 atomes d'azote directement unis ; ce groupe diazoté est diatomique dans les azotamines :

$$— \overset{III}{Az} = \overset{III}{Az} —$$

Il est tétratomique dans les nitrosamines :

$$= \overset{III}{Az} — \overset{III}{Az} =$$

Le passage d'un corps d'une classe à l'autre n'est pas sans exemple. Tel est le cas de la dinitrosohydrazobenzine de Bæyer. Des cas analogues se rencontreront vraisemblablement dans l'étude des composés hydrazotés.

Dans les bases nitrilées, l'azote est devenu latent, le groupe nitreux se transporte dans le radical carboné en donnant naissance à de véritables produits de substitution nitrosés.

Cette réaction peut être utilisée dans certaines circonstances pour l'étude des amines aromatiques. Il n'est pas impossible non plus que, de même que les corps diazotés, les nitrosamines puissent donner naissance à des matières colorantes. Leur réaction avec l'acide sulfurique le fait d'ailleurs soupçonner.

Les nitrosamines sont très-intéressantes au point de vue théorique. Elles fournissent les premières données sur la substitution de l'hydrogène uni à d'autres éléments que le carbone et ouvrent la série des ammoniaques à radicaux inorganiques dont l'existence ne peut plus être mise en doute.

QUELQUES CONSIDÉRATIONS PRATIQUES

SUR LA

FABRICATION INDUSTRIELLE DE L'ACIDE SULFURIQUE

et du chlorure de chaux

DANS LE MIDI DE LA FRANCE

Par M. A. Favre,

Directeur de l'usine de Porquerolles (îles d'Hyères) (Var).

La fabrication de l'acide sulfurique comprend deux phases distinctes : 1° production de l'acide sulfureux; 2° transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique hydraté.

1° PRODUCTION DE L'ACIDE SULFUREUX PAR LES PYRITES

L'augmentation du prix du soufre, l'exploitation sérieuse des mines de pyrites, ont amené les fabricants d'acide sulfurique à abandonner l'emploi du soufre.

La totalité de l'acide sulfurique fabriqué provient aujourd'hui de pyrites transformées, par le grillage à l'air, en acide sulfureux. Ce grillage s'opère dans des fours spéciaux appelés fours à pyrites.

Le four, en usage dans le Midi, est le four ordinaire à barreaux de grilles mobiles autour de leur axe. Ces barreaux débordent sur l'une des façades du four, afin qu'on puisse les manœuvrer à l'aide d'une clé. Leur distance est de $0^{m}.04$ quand les faces des barreaux sont parallèles verticalement.

La profondeur du four est de $1^{m}.80$ et la surface de la grille est de $1^{m}.20$.

Ce four grille les fragments de pyrites, additionnés de 10 à 15 pour 100 de mottes, en laissant dans les résidus et dans les conditions d'un travail courant, de 2 à 3 pour 100 de soufre; il peut très-bien soutenir la concurrence des fours d'autres systèmes.

Les résultats varient avec les usines; tel four, avec la même nature de pyrites, donne de bons résultats ici, tandis qu'il est trouvé mauvais à côté. Tout dépend de la façon de le conduire.

Plusieurs causes peuvent occasionner les pertes d'acide sulfureux; mais les principales sont, sans contredit, la marche vicieuse des fours à griller la pyrite.

Dans beaucoup d'usines, la pyrite est accumulée en lits trop minces : la combustion devient alors trop vive, et elle est forcément incomplète, à cause du court séjour, dans le four, du fragment de pyrite. Il y a tout avantage à donner la plus grande épaisseur possible, afin de multiplier les points de contact et de ne laisser échapper que la quantité d'air nécessaire à la

combustion de la pyrite et aux réactions qui s'accomplissent dans les chambres, condition capitale d'une bonne fabrication.

Le choix des fragments de pyrites, au point de vue de la dimension, est une des condition s principales d'un bon grillage; s'ils sont trop gros, ils ne sont pas brûlés jusqu'au cœur, et leur combustion, devenant trop rapide, peut donner lieu à un empâtement de monosulfu es de fer; s'ils sont trop petits, ils obstruent les interstices, gênent la circulation de l'air et passent trop rapidement dans le four pour y être convenablement désulfurés.

La combustion doit s'effectuer de manière à éviter, autant que possible, la formation des scories qui, en s'opposant au passage de l'air, nuisent au grillage; une partie notable du soufre passe ainsi dans les résidus, et, en outre, l'enlèvement des parties scorifiées, détruisant la superposition des diverses couches de pyrites, apporte le plus grand trouble dans la marche du four. C'est en déterminant à la nature de la pyrite l'épaisseur de la couche qu'elle doit avoir, c'est en employant des pyrites mieux concassées, et c'est surtout en modérant avec le plus grand soin l'introduction de l'air, qu'on peut parvenir à obtenir une combustion plus ménagée.

Le défournement, qui précède immédiatement chaque chargement, afin de maintenir, autant que possible, dans le four une couche uniforme de pyrite, est très-simple quand le four est bien conduit : la pyrite, réduite dans ses dimensions par le grillage, occupe la partie inférieure du four et est éliminée au travers des barreaux de la grille.

Les vapeurs nitriques, nécessaires aux réactions qui donnent naissance à l'acide sulfurique, s'obtiennent, dans les fabriques du Midi, par la réaction de l'acide sulfurique sur le nitrate de soude.

Le nitrate de soude et l'acide sulfurique sont placés dans un vase en fonte, d'environ $0^m.80$ de longueur sur $0^m.45$ de longueur et $0^m.30$ de profondeur. On a soin d'employer l'acide sulfurique à 60 degrés, afin que le vase en fonte ne soit pas trop rapidement attaqué. Le vase métallique est fixé à la hauteur de l'autel du four et dans l'intervalle qui divise deux foyers. C'est la chaleur de la pyrite en combustion qui produit la réaction.

Cette manière d'opérer n'est pas sans inconvénients : le dégagement des vapeurs nitriques dépendant de la chaleur plus ou moins forte du four à pyrite, il peut se faire que, à un moment donné, la réaction, devenant trop vive, ne développe le dégagement du protoxyde d'azote et parfois même de l'azote, qui sont ainsi perdus. C'est un des inconvénients contre lesquels on ne se prémunit peut-être pas assez, et c'est peut-être là la cause principale qui fait que les diverses usines consomment des quantités si différentes de nitrate de soude.

Il est en outre, de la plus grande importance que le dégagement des vapeurs d'acide nitrique se fasse d'une manière très-régulière et, partant, utile à la bonne marche des chambres. L'emploi judicieux du nitrate de soude est tout aussi important que la production régulière du gaz sulfureux.

Avant de terminer ce qui concerne les fours de grillage, je dirai que ces fours ne sont pas toujours exactement proportionnés, en nombre et en puissance, à la capacité des chambres de plomb. Aussi remarque-t-on de notables différences dans le nombre de fours de grillage de la plupart des fabriques. Mes observations me portent à croire que les fours ont un tirage convenable : 1° quand on donne 180 mètres cubes de capacité aux chambres de plomb par 1 mètre carré de surface de grille; 2° quand on brûle, par vingt-quatre heures, 270 kilogrammes de pyrite à 40 pour 100 de soufre sur un mètre carré de grille, ce qui correspond à 150 kilogrammes de pyrite par 100 mètres cubes de capacité aux chambres. Ce dernier rapport peut être admis dans les conditions ordinaires; mais je dois ajouter qu'on peut utiliser mieux la capacité des chambres en refroidissant les gaz avant de les y introduire, ce qui leu permet d'y occuper un volume moindre.

2° TRANSFORMATION DE L'ACIDE SULFUREUX EN ACIDE SULFURIQUE HYDRATÉ

Toutes les batteries de chambres des usines du Midi sont à peu près construites dans le même système.

Elles se composent d'une grande chambre et de deux chambres successives.

On constate dans les dimensions des chambres les variations les plus arbitraires. On voit des grandes chambres de 33^{m}.20 de longueur, 14^{m}.80 de largeur et 6^{m}.60 de hauteur; d'autres de 45 mètres de longueur sur 8 mètres de largeur et 6 mètres de hauteur.

Ces dernières dimensions sont celles auxquelles les fabricants accordent aujourd'hui la préférence. Cette disposition me paraît être la plus avantageuse, et il me semble assez rationnel d'allonger les chambres, en modérant la largeur et la hauteur, afin de mettre le plus longtemps possible en contact les gaz réagissants.

Un appareil, formé par une série de trois chambres, cube ordinairement 4000 mètres cubes.

Dans le Midi, le ciel de la chambre est surmonté d'un toit recouvert de tuiles qui l'abrite de l'eau des pluies. Quant aux faces latérales, elles sont exposées à toutes les variations de la température. A la suite d'une disposition semblable, il est impossible d'atteindre, dans les chambres de plomb, le degré de température auquel l'acide sulfurique se forme convenablement. On conçoit sans peine que les faces latérales, exposées aux rayons solaires de l'été, concourent à l'échauffement intérieur; si la température, maintenue déjà à 50 degrés par l'action seule de la vapeur d'eau, s'élève à 65 degrés, les réactions ne s'effectuent plus avec efficacité et la fabrication est compromise. Les Anglais admettent que la température la plus favorable est de 125° à 135° Fahrenheit.

Les injections de vapeur d'eau sont placées sur l'une des faces latérales des chambres, au premier tiers environ de la hauteur, et afin qu'elles aient une puissance suffisante pour mélanger intimement les gaz qui circulent dans les chambres, on a soin que les générateurs à vapeur puissent y produire la vapeur à 3 et 3 $^{1}|_{2}$ atmosphères de pression.

Pour l'eau, comme pour l'acide azotique, il convient de ne pécher ni par défaut ni par excès. Dans le premier cas, l'acide sulfureux ne s'oxyde pas complétement et les parois des chambres sont attaquées; dans le second cas, l'acide est trop étendu et les vapeurs nitreuses ne réagissent plus avec la même efficacité.

Le mélange gazeux, convenablement refroidi, s'élève dans une cheminée verticale en fonte, en communication avec la partie supérieure de la grande chambre de plomb. C'est dans cette grande chambre que se fait la condensation de la plus grande partie de l'acide sulfurique produit, et il est très-important, au point de vue de la condensation, d'avoir sur le fond de la chambre une hauteur convenable d'acide au titre de 51 ou 52 degrés.

Le degré de l'acide dépend de la quantité de vapeur d'eau qu'on y injecte, et ensuite du degré des acides des deux chambres successives qui se rendent dans cette grande chambre pour devenir plus concentrés et pour que là, sous l'influence de l'acide sulfureux en excès, les composés nitreux en dissolution, surtout dans les acides du troisième corps, reprennent part aux réactions. Il convient de n'avoir ni un acide trop faible, ni un acide trop dense. Dans le premier cas, l'acide sulfureux étant soluble dans les acides faibles, même de 35 à 40 degrés, constituerait une perte sensible pour la fabrication; dans le second cas, c'est-à-dire en faisant monter la densité de la chambre jusqu'à 54 ou 55 degrés, on aurait des acides avides de retenir en dissolution les produits nitreux qui seraient perdus et qui nuiraient, puisque c'est dans cette grande chambre que se soutire l'acide pour les divers besoins. Ces acides doivent marquer de 50 à 52 degrés.

Il importe surtout, pour les réactions qui s'opèrent dans cette chambre, de veiller sur la température des gaz. Si elle est trop élevée, une partie de l'acide nitrique peut se transformer en protoxyde d'azote ou même en azote, qui constituent une perte nette pour la fabrication.

Les gaz, appauvris en acide sulfureux et en oxygène, mais contenant tout l'acide hypoazotique, passent dans la seconde chambre. Les réactions se continuent et y produisent une assez forte quantité d'acide sulfurique quelque peu nitreux, par suite des tendances qu'ont les vapeurs nitriques à se condenser. Les acides de ce corps doivent marquer de 48 à 50 degrés.

Le troisième corps, qui a pour but de condenser à l'état d'acide nitrique les vapeurs rutilantes que lui transmet le deuxième corps, réclame beaucoup de soins dans sa conduite. Il importe que l'injection de la vapeur d'eau soit réglée avec ménagement : si elle est trop faible, on utilise mal les vapeurs rutilantes; si elle est trop abondante, on obtient un acide

rop dilué, qui détruit rapidement le plomb au point de flottaison de la nappe acide. Pour se prémunir contre de semblables accidents, il convient de maintenir les acides du troisième corps au titre de 38 à 40 degrés.

A la sortie du troisième corps, les gaz renfermant de l'oxygène, de l'azote et de l'acide hypoazotique mélangés avec de la vapeur d'eau et de l'acide sulfurique, arrivent par un tuyau coudé de $0^m.30$ à $0^m.35$ intérieur dans un tuyau d'appel vertical, d'égal diamètre et d'une hauteur de 15 mètres environ. Ce tuyau d'appel porte un diaphragme percé de six ouvertures qui peuvent se fermer ou s'ouvrir à volonté au moyen de palets en plomb. C'est en ôtant un ou plusieurs de ces palets que l'on parvient à régler le tirage des gaz. Cette manœuvre est rendue possible par un registre à coulisse placé au-dessus du diaphragme, et que l'on a soin de luter avec de la chaux.

La couleur des gaz, à la sortie des chambres, doit être jaune-canari ou même jaune-orange; on a ainsi la démonstration d'une bonne condensation et la certitude qu'il ne se perd pas d'acide sulfureux. On doit, en outre, faire fonctionner l'appareil, de telle sorte que les gaz sortant des chambres ne renferment au maximum que 6 à 8 pour 100 d'oxygène.

Il me reste, pour compléter ces quelques considérations sur l'acide sulfurique, à donner son prix de revient à 50 degrés.

Compte de fabrication de 1000 kilogrammes d'acide sulfurique à 50 degrés.

640 kilogrammes pyrites de fer (teneur en soufre : 35 à 40), à 30 francs les 1000 kilogrammes	19 fr. 20
18 kilogrammes nitrate de soude, à 38 francs les 100 kilogrammes	6 fr. 84
30 — acide sulfurique à 60 degrés pour la décomposition du nitrate, à 4 francs les 100 kilogrammes	1 fr. 20
80 kilogrammes charbon, à 30 francs les 1000 kilogrammes	2 fr. 40
Cassage et main-d'œuvre	3 fr. 26
Frais d'entretien et frais généraux	5 fr. 00
	37 fr. 90
A déduire 20 kilogrammes sulfate acide de nitrate à 5 francs les 100 kilogrammes	1 fr. 00
1000 kilogrammes acide à 50 degrés	36 fr. 90

Nota. — Les fabricants du Midi réduisent à 50 degrés tous les divers degrés Baumé de l'acide sulfurique employé dans le cours de leur fabrication.

La table, uniquement usitée, est celle de Vauquelin et D'Arcet. D'après ces observateurs, l'acide sulfurique à 50 degrés renfermant 66.45 pour 100 d'acide à 66 degrés ou à un équivalent d'eau (SO^3HO), il s'ensuit que, théoriquement, 100 kilogrammes acide à 50 degrés renferment $21^k.7$ de soufre pur, ou que 100 kilogrammes de soufre, chimiquement pur, produisent 460.8 d'acide sulfurique à 50 degrés.

Ces relations devraient, à mon avis, avoir fait leur temps, et il serait à désirer que les dernières recherches de M. Bineau, qui donnent très-exactement la teneur en SO^3HO et en SO^3 de l'acide sulfurique pur, aux diverses densités aréométriques et à la densité de 15° centigrades, fussent généralement adoptées.

Je ne donnerai pas les tables de M. Bineau, on les trouve dans tous les ouvrages de chimie, mais j'indiquerai le calcul pour ramener à 50 degrés les quantités d'acide sulfurique à divers degrés Baumé.

Quantités d'acide sulfurique à divers degrés Baumé, ramenées à 50 degrés pour 100 litres et pour 100 kilogrammes.

FORMULES POUR LE CALCUL

1° d = degré à l'aréomètre Baumé.

D = densité correspondant au degré de l'aréomètre.

A = acide à 66 degrés contenu dans 100 litres d'acide à D.

$$A \times D = C$$

C = la quantité d'acide à 66 degrés contenue dans 100 litres d'acide à d.

2° B = quantité d'acide à 66 degrés renfermée dans 100 litres d'acide à 50 degrés.
C = quantité d'acide à 66 degrés renfermée dans 100 litres d'acide à *d*.

$$\frac{C \times 100}{B} = E$$

E = acide à 50 degrés contenu dans 100 litres d'acide à *d*.

3° E = quantité d'acide à 50 degrés contenue dans 100 litres d'acide à *d*.

$$\frac{E \times 100}{D} = F$$

F = quantité d'acide à 50 degrés contenue dans 100 kilogrammes d'acide à *d*.

Fabrication industrielle du chlorure de chaux.

Les services précieux que le chlorure de chaux rend au blanchiment, à la teinture et à la fabrication du papier ont fait de ce produit l'une des industries chimiques les plus importantes.

Le chlore nécessaire pour la formation du chlorure de chaux s'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse.

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl.$$

Dans les fabriques du Midi et à l'instar des Anglais, on emploie, pour l'attaque du manganèse et la production du chlore, des vases — en pierre siliceuse exempte de toute substance attaquable par l'acide chlorhydrique — formés de six pièces rectangulaires réunies au moyeu de rainures taillées dans ces pièces et dans lesquelles leurs côtés s'ajustent; les joints sont mastiqués par des lanières en caoutchouc et par de l'argile réfractaire délayée dans le coaltar. Les pierres sont maintenues en position au moyen de barres de fer taraudées et munies d'écrous qui les relient.

La pièce formant le couvercle porte une ouverture centrale permettant l'introduction du manganèse, l'enlèvement des portions du minerai restées inattaquées et le nettoiement du vase; cette même pièce offre deux ouvertures plus petites, l'une pour l'écoulement du gaz et l'autre pour l'introduction de l'acide chlorhydrique.

Ces vases sont munis d'un double fond mobile formé par l'assemblage de plusieurs plaques en grès, percées de petites ouvertures et supportées par des briques réfractaires de manière à les isoler du fond de la caisse de dix centimètres.

A la partie inférieure de l'une des faces et sous le faux fond, on a ménagé une petite ouverture pour la vidange des eaux chargées de chlorure de manganèse; ces eaux s'échappant par un robinet en grès tombent dans une terrine également en grès, à laquelle est adapté un tuyau en poterie qui les conduit dans un vaste réservoir.

Le chauffage se fait soit en entourant la caisse d'une double enveloppe en bois dans laquelle circule un jet de vapeur d'eau, soit par l'injection directe de la vapeur.

Les appareils producteurs de chlore d'une capacité de $1^{m3}\ ^1/_2$ sont au nombre de trois pour une chambre à chlorure; dans la plupart des usines, deux seulement sont maintenus en activité et on n'a recours au troisième que lorsque l'un des deux autres nécessite un nettoiement. Ce cas se présente périodiquement après quatre-vingt-seize heures de marche.

Mes observations me portent à croire que ce système rendrait des plus grands services en augmentant le nombre des vases et en en réduisant la capacité.

L'appréhension d'un puddlage de manganèse dans les vases actuels ne laissant pas le choix de la grosseur du fragment et nécessitant l'introduction des manganèses par des charges répétées, ce qui donne lieu à une déperdition de chlore et à des émanations qui incommodent les ouvriers, l'appréhension d'un puddlage, dis-je, n'aurait plus sa raison d'être par l'emploi de vases plus nombreux et plus restreints, puisqu'il suffirait de répartir, avant la mise en marche de l'appareil producteur, sur le fond de chacun des vases — 4 vases, par exemple — une quantité déterminée de manganèse.

Le peroxyde de manganèse, dont l'emploi pourrait être fait en menus fragments, reposant

en faibles couches sur les grilles, serait plus perméable à l'acide chlorhydrique, donnerait à froid un dégagement plus abondant de chlore et, en outre, la répartition du minerai en plusieurs vases, dont il suffirait de faire coïncider le départ du dernier avec l'épuisement du premier, permettrait de conduire plus lentement l'écoulement du chlore, condition essentielle d'une bonne fabrication.

La quantité à introduire d'acide chlorhydrique à 22 degrés devrait, en ce cas, être calculée de manière à amener, en un temps donné, la décomposition de la moitié environ du manganèse afin qu'une nouvelle et dernière charge d'acide chlorhydrique à 22 degrés, en remplaçant la liqueur devenue trop aqueuse par la destruction de l'acide qu'elle contenait, vienne terminer avec efficacité — ce qui n'aurait pas aussi bien lieu en introduisant en une seule fois la quantité d'acide chlorhydrique — la décomposition du manganèse resté inattaqué dans la première partie de l'opération. En outre, la perméabilité du manganèse et le faible volume d'acide chlorhydrique permettraient un chauffage plus progressif et rendraient le jet de vapeur, qui circule autour des parois du vase, assez suffisant pour amener, vers la fin, la température de l'acide à 90 degrés, sans recourir au procédé vicieux de l'injection directe de la vapeur sous le faux fond. On sait qu'à la température de 90 degrés, quand le manganèse n'est pas d'une décomposition trop difficile, il ne reste dans les eaux chargées de chlorure de manganèse que 7 à 8 pour 100 d'acide réel indécomposé.

Le gaz, dont il convient de faire marcher le dégagement avec lenteur afin d'éviter l'élévation de température, est conduit par des tubes en plomb au fond des chambres renfermant de la chaux éteinte en poudre.

Le choix de la chaux a une très-grande importance et les qualités qu'on recherche pour la fabrication des chlorures sont dues plutôt à la nature physique de la chaux qu'à sa composition chimique; cependant la chaux à employer doit être exempte de fer et de magnésie : le premier corps donnerait lieu à une coloration jaune et le second communiquerait une grande hygrométricité au chlorure par suite du chlorure de magnésium.

La chaux doit être éteinte complétement et avec soin; c'est une condition essentielle et usqu'à une certaine limite qu'il ne faut pas dépasser, — car, en ce ce cas, le composé s'agglomérerait facilement et se chlorurerait mal, — la quantité de chlore absorbée est proportionnelle à la quantité d'eau contenue dans la chaux; en pratique ordinaire, 100 kilogrammes de chaux éteinte complétement et avec soin donnent 164 kilogrammes de chlorure de chaux.

Il est très-important de mettre en tas la chaux éteinte et de laisser le tas ainsi formé, abandonné à lui-même pendant plusieurs jours afin de laisser à l'hydratation le temps de devenir plus complète et d'obtenir une masse pulvérulente qui est ensuite blutée.

L'industriel doit se préoccuper du mode employé pour la cuisson des pierres à chaux et des soins qu'on apporte dans cette opération. La conduite du feu doit être faite avec jugement : si quelques parties du four ont été chauffées à l'excès, il en résulte une chaux dont l'hydratation est plus difficile à s'effectuer et, en outre, une masse dense, se prêtant mal, par le manque de porosité, à l'absorption du chlore dans toute la profondeur; si la chaux renferme des incuits, la chaux vive se mélangeant au produit amène les mêmes perturbations que dans le premier cas.

La bonne cuisson de la chaux est une des conditions essentielles pour la réussite de l'opération des chlorures, car, en ce cas, ayant la faculté d'éviter l'incomplète hydratation de la chaux on dispose d'une masse légère, poreuse et, partant, se chlorurant uniformément, et si, à ces avantages, on joint le soin de faire arriver, avec lenteur, le dégagement de chlore, de manière à éviter une élévation notable de température, on a la certitude d'obtenir un chlorure de chaux bien fait, titrant 110 degrés et ne s'altérant pas (1).

---

(1) Dans nos contrées, les chlorures de chaux titrant 95 à 100 degrés sont ceux qui ont une plus grande tendance à s'échauffer. De cet ordre de choses est née la fausse opinion qu'il suffirait de fabriquer à un plus haut titre pour se prémunir contre tout désagrément.

L'échauffement des chlorures titrant 95 à 100 degrés est uniquement dû à un vice dans la qualité de la chaux ou dans la conduite de l'opération. La quantité de chlore introduite dans la chambre étant la même que pour une opération ayant parfaitement réussi, ce n'est donc pas au défaut de chlore qu'il faut en attri-

Il m'a suffi, en suivant cette méthode, d'éviter le tassement des chlorures dans les barils et de diminuer le volume de la masse par l'emploi de barils n'excédant pas 250 kilogrammes pour me prémunir, en été, contre tout échauffement ultérieur.

Afin de compléter ces quelques considérations pratiques, je présenterai ici le compte de revient d'une production journalière de 1000 kilogrammes qui pourrait être obtenue dans une chambre ayant 30 mètres superficiels de sole.

Compte de fabrication de 1000 kilogrammes de chlorure de chaux à 110 degrés

610 kilogrammes chaux éteinte, à 3 francs les 100 kilogrammes.	18 fr.	30
800 — manganèse, à 13 francs les 100 kilogrammes..	104	00
2200 — acide chlorhydrique à 22 degrés, à 1 fr. 90 les 100 kilogrammes	41	80
450 kilogrammes charbon, à 30 francs les 1000 kilogrammes....	13	50
Main-d'œuvre	19	40
Emballage	17	50
Frais généraux et entretien	30	00
1000 kilogrammes chlorure de chaux à 110 degrés = ...	244 fr.	50

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 24 janvier. — De la décomposition de l'eau par le platine. Note de MM. H. Sainte-Claire Deville et H. Debray. — L'attaque du platine par le cyanure de potassium et la vapeur d'eau est une expérience de cours très-intéressante; elle fournit un excellent exemple pour l'application des règles de la thermochimie. Elles confirment, d'une manière saisissante, les grands et nombreux travaux que M. Berthelot accomplit au grand profit de la science expérimentale.

— Action de l'acide sulfurique monohydraté sur les alcools, par M. Berthelot. « — L'acide sulfurique monohydraté s'unit aux alcools en formant des acides éthérés, que l'eau décompose peu à peu, avec régénération des deux composants. J'ai mesuré la chaleur dégagée dans cette réaction avec une série d'alcools homologues, depuis l'alcool méthyliqne jusqu'à l'alcool propylique normal; avec les alcools butylique et amylique de fermentation, qui appartiennent à une série parallèle; avec un alcool d'hydratation, l'alcool isopropylique; avec un alcool polyatomique, la glycérine. »

Suit une longue série d'expériences que notre collaborateur intransigeant est seul capable de résumer et de présenter d'une manière philosophique; malheureusement, depuis trois mois, il ne trouve même pas le temps de corriger ses épreuves.

— Nouveau cas d'*aphasie* ou de la perte de la parole, provenant de la perte des mouvements coordonnés nécessaires à l'acte de la prononciation des mots, sans nulle lésion des facultés intellectuelles; par M. Bouillaud.

Après avoir présenté la série d'observations qu'il a pu faire sur son malade, qui, tout à coup, et sans aucune cause connue, s'aperçut qu'il était paralysé du côté droit et qu'*il avait perdu la parole*, sans que, d'ailleurs, son intelligence eût éprouvé la moindre atteinte, M. Bouillaud ajoute qu'il ne lui suffit pas d'avoir rigoureusement déterminé quelle est, chez

---

buer la faiblesse, mais bien à toute autre cause, à la rapidité de la réaction, par exemple, se prêtant mal à l'obtention d'un produit riche en degré et trop bien pour une transformation en chlorate, ou bien encore à la mauvaise qualité de la chaux qui, à la suite d'une incomplète hydratation, se prête mal à l'absorption du chlore, et ensuite, rencontrant du chlore humide, peut déterminer la continuation de son hydratation dans la chambre et produire dans la masse un dégagement de chaleur donnant lieu à la formation des chlorates. Un chlorure de chaux à 95 degrés n'est pas plus susceptible de s'enflammer qu'un autre à 110 degrés, et *vice-versâ*, s'il est produit dans les conditions ordinaires.

son malade, l'espèce d'*aphasie* ou de perte de la parole, qu'il lui faut aussi remonter au siége de sa lésion *génératrice* dans telle ou telle région du cerveau. Or, dit-il, depuis un demi-siècle, sur la foi de faits déjà nombreux, ils se comptent par centaines, nous avons cru pouvoir annoncer que, dans les cas du genre de celui dont il vient d'être question, cette lésion avait son siége dans le lobe antérieur ou frontal des hémisphères cérébraux; aucun de ceux exactement observés n'est venu démentir cette *localisation*.

— Sur l'éboulement du cirque de Salazie, dans l'île de la Réunion; par M. Ch. Sainte-Claire Deville.

— Sur l'étoile 70 *p Ophiuchus*. Note de M. F. Tisserand, transmise par M. Yvon Villarceau.

— Rapport sur les numéros de la *Revue d'artillerie* soumis à l'examen de l'Académie, par M. le ministre de la guerre; par M. Morin.

— Application de la théorie mécanique de la chaleur à l'étude des liquides volatils; relations simples entre les chaleurs latentes, les poids atomiques et les tensions des vapeurs; par M. R. Pictet. — L'auteur formule les conclusions de son travail en cinq propositions dont voici la dernière : « Les chaleurs latentes de tous les liquides sont des multiples des chaleurs spécifiques. »

— Action de l'ammoniaque sur la rosaniline; par M. E. Jacquemin. — Espèce de logogriphe que l'auteur promet d'éclaircir dans une prochaine communication.

— Recherches sur la constitution des matières collagènes; par MM. P. Schutzenberger et A. Bourgeois.

— Carte du globe terrestre en projection gnomonique sur l'horizon du pôle nord; par M. Thoulet.

— De l'action du froid sur le lait et les produits qu'on en tire; par M. Eug. Tisserand. — A propos de ce Mémoire, M. de Parville a publié dans le *Bulletin français* un de ces articles pure crème comme il sait les faire et que nous reproduisons d'autant plus volontiers qu'en analysant fidèlement celui de l'auteur, il l'a heureusement complété et rendu attrayant et pratique.

La production annuelle du lait, fromage, etc., s'élève, en France, à *un milliard et demi;* nos fermiers exportent 100 millions de francs de beurre. L'Angleterre leur offre un marché précieux à leur porte. En y mettant de la bonne volonté et un peu de science, ils pourraient doubler ce chiffre et envoyer les produits français jusque sous l'équateur.

Voyons un peu cela de près.

Un inspecteur général de l'agriculture, M. Eugène Tisserand, a fait, pendant quelques années, des expériences très-significatives sur ce point.

On a l'habitude, en France, de maintenir le lait qui doit être écrémé à une température de 12 à 14 degrés. On chauffe la laiterie à l'aide de calorifères pendant la saison froide. On a la conviction que si la température du lait s'abaissait, la crème monterait mal, etc.

Quel est le cultivateur qui laisserait refroidir son lait! La routine veut qu'il en soit ainsi, et il en est ainsi; c'est bien simple.

Or, M. Tisserand a fait toute une série d'expériences qui démontrent que les pratiques suivies de temps immémorial sont tout bonnement vicieuses. On a peur du froid pour le lait, et le froid est, au contraire, un précieux auxiliaire pour le fermier.

Prenons du lait, comme l'a fait M. Tisserand, immédiatement après la traite ou peu de temps après; maintenons-en une partie à la température de 12 degrés, une autre à 25 degrés, une autre aux environs de 5 degrés, une autre à zéro, etc., pendant plusieurs heures. Et examinons le liquide ensuite. L'observation conduit aux résultats suivants :

La montée de la crême est plus rapide quand la température à laquelle a été exposé le lait se rapproche plus de zéro.

Le volume de crême obtenu est plus grand quand le lait a été soumis à un plus fort refroidissement.

Le rendement en beurre est aussi plus considérable quand le lait a été exposé à une basse température.

Enfin, le lait écrémé, le beurre et le fromage sont de meilleure qualité dans ce dernier cas.

Ainsi, après deux heures de repos, 200 centimètres cubes de lait maintenu à 22 degrés donnent seulement 5 centimètres cubes de crème; maintenu à 2 degrés, ce même volume de lait donne 25 centimètres cubes, cinq fois plus.

100 litres de lait qui, après douze heures de repos, donneraient, à la température adoptée de 12°.5 pour 100, fournissaient 16 pour 100 à la température de 2 degrés.

M. Tisserand a contrôlé le fait un peu partout, quel que soit le pays où l'on opère, quelle que soit la race qui produit le lait. Le froid augmente la production en crème et active sa formation.

Il suffit de cinq à six heures pour obtenir la couche maximum de crème quand le lait est refroidi à 4 ou 5 degrés, et ce n'est qu'au bout de neuf heures qu'on y arrive quand le lait est traité de 7 à 8 degrés.

Non-seulement on tire plus de crème, mais on obtient plus de beurre.

En effet, pour avoir 1 kilogramme de beurre, il faut :

21 à 22	litres de lait	maintenu à	2	degrés	pendant	36 heures.
23 à 24	—	—	4	—	—	—
25	—	—	6	—	—	—
25 à 26	—	—	9	—	—	—
27 à 28	—	—	11	—	—	—
28 à 32	—	—	14	—	—	—
34 à 36	—	—	22	—	—	—

En moyenne, le lait refroidi à 3 ou 4 degrés donne 10 pour 100 de beurre en plus que le lait conservé à 14 degrés et au-dessus.

Voilà pour le rendement. Et la qualité?

Le beurre provenant du lait refroidi est plus fin, plus délicat, d'une consistance plus ferme. Il se conserve frais beaucoup plus longtemps que le beurre ordinaire. Le lait est aussi amélioré par le froid et il tourne moins vite et plus difficilement.

Même résultat pour le fromage.

Pourquoi le froid améliore-t-il le lait? Il est assez plausible d'admettre que le froid agit ici comme il le fait sur tous les liquides fermentescibles : il arrête le développement des germes d'altération et porte ainsi la valeur du lait à son maximum. Les bières les plus fines, les plus délicates sont celles qui sont fabriquées aux basses températures, comme la bière de Vienne.

Dans le nord de l'Europe, on a complétement renoncé aux anciennes pratiques. On refroidit le lait à 6 degrés à l'aide de grands bassins remplis d'eau de source et même au moyen de glace. Il y aurait avantage à faire descendre la température encore plus bas. En Danemark, 100 kilogrammes de lait refroidi à 7 degrés donnent 20 kilogrammes de crème qui fournissent 3k.790 de beurre, soit 1 kilogramme de beurre pour 26k.4 de lait. Il fallait 30 litres de lait par l'ancienne méthode. 100 kilogrammes de lait écrémé donnent 7k.400 de fromage maigre frais. Une vache rend en moyenne 2,300 kilogrammes de lait qui donnent 79 kilogrammes de fromage, 140 kilogrammes de fromage maigre, et 2,080 kilogrammes de petit lait du lait de beurre.

Le beurre fourni maintenant par le Danemark fait prime sur le marché et peut même passer l'équateur sans altération. Il pourrait, d'après M. Tisserand, arriver en parfait état en Chine et au Japon. En 1865, le Danemark exportait 41,800 tonnes de beurre de 100 kilogrammes. Aujourd'hui, il en exporte 100,000 qui représentent une valeur de plus de 38 millions de francs, et ce pays n'a qu'une superficie de 3 millions $^1/_2$ d'hectares et 1,800,000 habitants.

Pourquoi en resterions-nous au vieux système et n'appliquerions-nous pas la méthode qui réussit si bien en Danemark, en Norvége? L'expérience est très-nette : qui nous empêche d'en faire notre profit? Le lait de nos vaches est généralement très-bon et cependant, à part quelques départements, nos produits ne sont pas de première qualité. Quelle activité nous imprimerions à cette industrie, si nous adoptions le traitement du lait par le froid?

Dans le nord de l'Europe, objectera-t-on, le froid est à portée en quelque sorte, la glace est à bon marché, les sources sont froides... En France, il est plus difficile de se procurer du froid.

C'est très-vrai; mais il est beaucoup de pays où les eaux de source ont 7 à 8 degrés, et même moins ; on peut artificiellement faire baisser encore la température ; il est certains ventilateurs qui peuvent, sans beaucoup de force, maintenir la température de l'eau prise à 10 degrés, à 4 ou 5 degrés. Enfin, en hiver, on a des loisirs à la ferme : qui empêcherait de recueillir la glace et de l'emmagasiner dans des silos, dans de petites glacières bien faciles à établir?

C'est de l'argent, tout cela!

Si peu! Il est largement rendu par l'augmentation du produit, en crème, beurre...

Et, d'ailleurs, le traitement par le froid réduit la main-d'œuvre (il y a un écrémage de moins, et l'emploi de grands brocs de 50 litres rend les levages expéditifs) ; il supprime les installations coûteuses de calorifères, la dépense de combustible en hiver, et les frais assez dispendieux d'achat et d'entretien d'un nombre considérable de petits vases à crémer.

Ainsi, tout compte fait, l'avantage reste à la nouvelle méthode. En fin de compte, on obtient de l'économie dans la production et de la bonification dans le produit.

Il est donc à souhaiter que notre industrie laitière imite l'initiative prise en Danemark et ne se laisse pas dépasser sur le marché universel.

— M. A. Barthelemy envoie une Étude théorique et expérimentale sur les vibrations des plaques et membranes elliptiques.

— M. L. Fleury adresse une Note relative à la formule de la cinchonidine. L'auteur est conduit, par la discussion des analyses de Leers et de Stalhschmidt, à la formule $C^{18}H^{22}Az^2O$, comme représentant le plus exactement les résultats numériques obtenus.

— « M. E. Duchemin adresse de nouveaux documents relatifs aux avantages de sa boussole circulaire, constatés par l'expérience à bord des navires. »

Rectifions cette Note assez sèche et qui n'est pas exacte. C'est M. Du Moncel qui a présenté la Note de M. Duchemin, ou plutôt la lettre que lui écrivait M. Pouzolz, capitaine du paquebot *Amérique*, de la Compagnie générale transatlantique, et qui était ainsi conçue :

« J'ai eu occasion de dire le bien que je pensais de votre boussole circulaire; mais depuis que vous y avez apporté des perfectionnements, on en a placé une nouvelle sur l'*Amérique* et, au retour de mon voyage, je suis chargé d'en faire connaître à la Compagnie générale transatlantique tous les avantages. Je puis dire que cela sera facile à faire, car, telle qu'était la première rose que j'ai eue à bord de l'*Amérique*, je la trouvais déjà supérieure aux roses ordinaires. »

Après la lecture de cette lettre du capitaine Pouzolz, M. l'amiral Pâris, président de l'Académie des sciences, prenant la parole après M. le comte Du Moncel, a fait observer qu'il résultait de ses propres renseignements que « la boussole circulaire a beaucoup plus de stabilité que l'ancienne; l'aiguille de la boussole ordinaire oscille tellement par gros temps, qu'on ne peut plus gouverner qu'au juger. La boussole Duchemin pourrait presque servir dans un canot; l'aiguille, munie de ses cercles, s'écarte très-peu du méridien magnétique. »

Telles sont les paroles, ou à peu près, qu'aurait prononcées le Président de l'Académie des sciences, d'après les *comptes-rendus du Journal officiel* du 28 janvier dernier.

— M. C. Jordan adresse un Mémoire d'analyse sur les covariants des formes binaires.

— Sur une classe particulière de polygones gauches inscriptibles ; par M. Paul Serret.

— Actions magnétiques exercées sur les gaz raréfiés des tubes de Geissler (quatrième Note); par M. J. Chautard.

— Sur le spectre de l'azote et sur celui des métaux alcalins dans les tubes de Geissler (suite); par M. G. Salet. Note présentée par M. Wurtz.

— Sur l'action de la chaleur dans l'aimantation; par M. L. Favé. Note présentée par M. Jamin. — On sait depuis longtemps que l'état magnétique d'un barreau d'acier change avec la température; Coulomb, Kupffer et d'autres physiciens ont étudié les lois fort complexes de la diminution de l'intensité magnétique; la conséquence la plus nette de leurs

expériences est que, en élevant jusqu'à une certaine limite la température de l'acier, on lui fait perdre d'une façon définitive l'aimantation qu'il a reçue.

M. Jamin a démontré récemment que l'acier est susceptible de recevoir une aimantation considérable à une température où il perd presque entièrement celle qu'il a reçue à froid; mais que le magnétisme d'un barreau aimanté à chaud diminue très-rapidement, et finit, au bout d'un temps très-court, par disparaître presque complétement.

Nous avons étudié les variations de l'intensité magnétique par la méthode de Van Rées, qui permet de déterminer rapidement la quantité totale de magnétisme libre dans un barreau.

L'auteur termine ainsi son travail fait au laboratoire de recherches de la Sorbonne.

Nous avons étudié des barres de compositions diverses et de sections différentes; en variant aussi le mode d'échauffement, les quantités de magnétisme conservées aux mêmes températures se sont montrées différentes; mais nous avons observé d'une façon constante ces trois phénomènes :

1° La conservation du magnétisme à une température quelconque, lorsqu'on maintient cette température constante;

2° La diminution, d'abord lente, du magnétisme, devenant très-rapide au bout d'un temps variable avec la température d'aimantation;

3° L'augmentation de la quantité de magnétisme restant, après refroidissement, lorsqu'on échauffe de nouveau l'aimant.

— M. Daubrée prend la parole à la suite de cette communication, pour rappeler les faits qu'il a observés, en cherchant à imiter artificiellement le magnétisme polaire, présenté par certaines pépites de platine natif, résultat auquel il est arrivé en opérant sur du platine allié à 14, à 16 pour 100 de fer.

— Note sur un nouveau système de lampe électrique, à régulateur indépendant; par M. E. Girouard.

— Sur une nouvelle méthode pour écrire les mouvements des vaisseaux sanguins chez l'homme. Note de M. Mosso, présentée par M. Cl. Bernard. — Le docteur A. Mosso, de Turin, pendant son séjour à Paris, nous a fait connaître une nouvelle méthode pour mesurer les mouvements des vaisseaux sanguins chez l'homme, qui nous paraît destinée à avoir des applications très-étendues à la physiologie, à la pharmacologie expérimentale et à la clinique. Le principe qui forme la base de l'instrument dont se sert le docteur Mosso pour ses recherches, et auquel il donne le nom de *pléthysmographe*, est très-simple. Suit la description de l'instrument avec gravure.

Cet appareil, qui peut servir à l'étude et à la démonstration des phénomènes les plus importants de la physiologie des vaisseaux sanguins, offre le moyen d'aborder des questions ayant un intérêt plus général, tenant à la physiologie de la pensée, de l'activité cérébrale et de la conscience.

Le docteur Mosso a pu faire des recherches très-intéressantes sur les causes du sommeil et sur l'action des substances qui peuvent le favoriser ou l'empêcher.

Il a ouvert un nouveau champ à la pharmacologie expérimentale, en nous donnant un moyen très-commode pour étudier directement l'action des remèdes sur l'économie de l'homme.

Pour ne donner qu'un exemple, il résulterait des recherches faites avec le pléthysmographe que toutes les plus petites émotions se traduisent par une modification dans l'état des vaisseaux sanguins. La seule entrée d'une personne qui nous intéresse, pendant l'expérience, peut produire une diminution de volume dans l'avant-bras, qui peut varier de 4 à 15 centimètres cubes. Le travail du cerveau, pendant la solution d'un problème arithmétique ou autre, ou la lecture d'un morceau difficile à comprendre, etc., etc., est toujours accompagné par une contraction des vaisseaux, proportionnelle à l'effort de la pensée et à l'activité cérébrale.

— Note sur le développement de la *salmacina dysteri* Hux; par M. A. Giard.

— Mammifères fossiles nouveaux provenant des dépôts de phosphate de chaux du Quercy. Note de M. H. Filhol, présentée par M. Milne-Edwards.

— Influence des divers éléments des engrais sur le développement de la betterave et sur sa richesse saccharine. Note de M. H. Joulie, présentée par M. Balard. Voici les conclusions de ce Mémoire :

Conclusions. — 1° L'acide phosphorique augmente dans les betteraves quand il augmente dans les engrais. Il exerce une heureuse influence sur la richesse saccharine; la quantité de ce corps nécessaire pour obtenir une bonne récolte ne dépasse pas 35 à 40 kilogrammes à l'hectare.

2° La potasse augmente aussi dans les betteraves lorsque les engrais employés en contiennent, mais sans profit pour la richesse saccharine, et en rendant, au contraire, les betteraves plus salines et par conséquent de moins bonne qualité. La dose minimum nécessaire pour une bonne récolte de betterave est de 60 à 80 kilogrammes.

3° La soude peut remplacer la potasse pour la betterave, dans une assez large mesure, lorsqu'elle lui est fournie à l'état de nitrate. Cette substitution, qui peut aller jusqu'à 50 pour 100 des alcalis contenus, est favorable au rendement en poids, sans nuire à la qualité. Elle amène, au contraire, une réduction notable de la somme des alcalis contenus dans la betterave, qui devient, par conséquent, moins saline.

4° L'azote assimilable exerce une action très-favorable au rendement en poids, sans nuire à la qualité, lorsqu'il est donné à doses modérées, 60 à 70 kilogrammes à l'hectare. Au-delà de ces doses, il peut nuire à la qualité et même au rendement en poids.

5° L'azote nitrique est préférable à l'azote ammoniacal, qui, lui-même, l'emporte de beaucoup sur l'azote organique en ce qui concerne la betterave.

Il en résulte nécessairement :

1° Que l'engrais qui convient surtout à la betterave, et qui réalise les meilleures conditions, tant pour le rendement à l'hectare que pour la qualité, est l'engrais B complet, dont j'ai donné la composition (1).

2° Que, dans les sols pourvus de potasse, il est avantageusement remplacé par l'engrais F, qui n'en diffère que par la substitution de la soude à la potasse (2);

3° Que ces deux engrais doivent être employés à la dose de 1.000 kilogrammes à l'hectare sur les terres en bon état de culture et sans fumier;

---

(1) Voici la composition de cet engrais B complet (1000 kilogrammes par hectare) :

	Par hectare.
Azote nitrique	65 kilogrammes.
Acide phosphorique { assimilable 50 / insoluble 15 }	65 —
Potasse à l'état de nitrate	80 —
Soude à l'état de nitrate	90 —
Chaux à l'état de sulfate ou phosphate	148 —
	448 kilogrammes.

Je désigne par le mot d'*acide phosphorique assimilable* l'acide phosphorique qui se dissout dans le citrate d'ammoniaque alcalin.

(2) Voici la composition de l'engrais F sans potasse (1000 kilogrammes par hectare) :

	Par hectare.
Azote nitrique	65 kilogrammes.
Acide phosphorique { assimilable 50 / insoluble 15 }	65 —
Soude à l'état de nitrate	120 —
Chaux à l'état de sulfate ou de phosphate	160 —
	410 kilogrammes.

4° Que le fumier de ferme, donné à la dose de 50,000 à 60,000 kilogrammes, l'année même où doit être faite la betterave, constitue une mauvaise condition qu'il est prudent d'éviter.

Il vaut beaucoup mieux réduire la fumure à 30,000 kilogrammes et lui venir en aide par une addition convenable d'engrais chimiques. Mettant ainsi moins de sels et particulièrement de potasse à la disposition des racines, on les obtiendra de meilleure qualité.

5° Que si l'on donne du fumier à la dose de 30,000 kilogrammes, dose qu'il est bon de ne pas dépasser, il faut employer de préférence l'engrais F sans potasse, à la dose de 500 kilogrammes pour les bonnes terres et de 1,000 kilogrammes pour les terres maigres : on évite ainsi les excès de potasse, tout en rétablissant entre les éléments utiles l'équilibre favorable à la betterave;

6° Que si le fumier a été additionné de phosphates fossiles, suivant la méthode indiquée par M. P. Thenard, on pourra remplacer l'engrais F par du nitrate de soude, à la dose de 300 kilogrammes pour les bonnes terres et de 400 kilogrammes au maximum pour les terres maigres;

7° Enfin que, dans aucun cas, il ne faut ajouter de sels de potasse (nitrate, sulfate ou chlorure) à la fumure du fumier de ferme, qui contient toujours une quantité suffisante de cet élément.

Séance du 31 janvier. — Recherches thermiques sur la formation des alcools et sur l'éthérification; par M. Berthelot.

— Compte-rendu des expériences faites pour la détermination du travail dépensé par les machines magnéto-électriques de M. Gramme, employées pour produire de la lumière dans les ateliers de MM. Sautter et Lemonnier; par M. Tresca.

— M. Boussingault donne lecture d'un Mémoire portant pour titre : « *Expériences pour déterminer la perte en sucre pendant le sucrage du moût et du marc de raisin.* »

— M. du Moncel présente à l'Académie le tome IV de son *Exposé des applications de l'électricité* (troisième édition).

— Recherches sur la polarisation rotatoire magnétique (deuxième partie); par M. H. Becquerel.

— Vibrations calorifiques d'un solide homogène à température uniforme; par M. F. Lucas.

— Sur la formation de la grêle (deuxième Note avec gravures); par M. G. Planté.

— Lettre adressée à M. le Président de la Commission du phylloxera; par M. Mouillefert, délégué de l'Académie.

— M. Dumas présente à l'Académie, au nom de la Commission du Phylloxera, l'instruction pratique que la Commission vient de publier, sur les moyens à employer pour combattre le Phylloxera, spécialement pendant l'hiver,

Citons, au sujet de cette instruction, une brochure sur *la culture de la vigne* (1), que vient de publier M. Joulie qui, un des premiers, en juin 1868, avait signalé cette maladie de la vigne. Ce Mémoire d'un homme pratique et qui a vu ce qu'il écrit mérite d'être médité et nous le signalons avec confiance.

— Sur les travaux de percement du tunnel du mont Saint-Gothard. Lettre de M. Colladon. Mémoire très-intéressant et où nous lisons cette note :

L'entrepreneur du tunnel du Saint-Gothard, M. Louis Favre, de Genève, qui a exécuté d'importants travaux en France pour la Compagnie Paris-Lyon-Méditerranée, a souscrit en 1872, avec la Compagnie de la ligne du Saint-Gothard, un traité par lequel il s'engage à terminer ce tunnel en neuf années, sous peine de perdre un cautionnement de 8 millions; dès la fin de la huitième année, si son travail n'est pas achevé, il sera passible d'une amende de 5,000 francs par jour durant le premier semestre et de 10,000 francs par jour durant le second semestre.

(1) Se trouve, 10 *bis*, quai de la Marne, à Paris-la-Villette, et 30, rue des Amandiers, à Bordeaux. Brochure in-8° de 50 pages.

Le tunnel doit être voûté dans toute sa longueur. Le prix total stipulé pour cette entreprise à forfait représente les deux tiers environ de la dépense faite au souterrain de Fréjus, et surpasse peu les frais qu'a entraînés le percement du mont Hoosac.

La longueur du tunnel à percer dans le granit et dans le gneiss amphiboliques, au mont Saint-Gothard, est de 14,920 mètres.

On sait que le tunnel du mont Cenis, achevé en 1871 et long de 12,233 mètres, a été construit en treize ans et demi. Celui de Hoosac n'a que 7,634 mètres de longueur; sa construction a été un peu aidée par un puits intermédiaire entre les extrémités, et cependant elle a exigé, en proportion, un temps notablement plus long.

Ces données font ressortir la hardiesse des conditions souscrites par M. Favre, et l'intérêt qui s'attache à la réussite de cette entreprise.

— Découverte de la planète (159); par M. Paul Henry. — Note présentée par M. Le Verrier.

— Note sur les courbes gauches du quatrième ordre; par M. P. Serret.

— Sur le principe de correspondance, et le moyen qu'il offre de lever quelques difficultés dans les solutions analytiques; par M. Saltet.

— Sur les cartes topographiques; par M. H. Hermite.

— Sur la congélation du mercure par l'emploi du mélange de neige et d'acide chlorhydrique; par M. G. Witz. — Le mélange frigorifique indiqué par MM. Isidore Pierre et Ed. Puchot m'a servi récemment, avec une grande facilité, pour la production économique de très-basses températures. J'ai apporté, dès les premiers essais, de notables modifications aux expériences relatées comme donnant une température finale de — 32 degrés, ou même — 35 degrés, avec la précaution de refroidir préalablement l'acide jusqu'à — 15 degrés à — 16 degrés.

Ainsi, le mélange *à parties égales* de neige et d'acide chlorhydrique du commerce est, suivant moi, celui qui produit les effets les plus énergiques, et il est particulièrement préférable au mélange de 2 parties de neige avec 1 partie d'acide.

Voici d'ailleurs, comme base, les chiffres d'une expérience qui a été répétée à plusieurs reprises :

250 grammes de neige fine et aussi spongieuse que possible, c'est-à-dire non massée, prise à la température de zéro, étant ajoutés d'un seul coup à 250 grammes d'acide chlorhydrique du commerce marquant 22°.2 à l'aréomètre de Baumé (densité, 1.1823), à la température de — 1 degré, on obtient, en remuant, en moins d'une minute, une solution presque complète, ne fumant plus à l'air, et ayant une température de — 37°.5. Cette température se conserve longtemps, si l'on a soin d'opérer dans une capsule entourée d'un second vase et de coton formant bain d'air. En faisant varier le poids de la neige, de $^1/_{10}$ en plus ou de $^1/_{10}$ en moins, le thermomètre marque, dans l'un et l'autre cas, 2 à 3 degrés de moins.

J'ai essayé comparativement d'employer de l'acide chlorhydrique dilué de $^1/_5$, l'acide sursaturé de gaz ne présentant pas d'avantages sensibles sur l'acide ordinaire; mais le résultat a été moins bon.

J'ai cherché à faire un semblable mélange frigorifique en employant l'acide commercial refroidi préalablement à — 18 degrés, et j'ai obtenu ainsi très-promptement la congélation du mercure. Cette congélation, jusqu'ici assez difficile et onéreuse à effectuer, pourra être réalisée avec la neige sur une grande échelle et sans aucuns frais, puisque l'acide chlorhydrique étendu d'eau conserve toute sa valeur pour les applications industrielles.

— M. Regnault fait observer, à cette occasion, que, depuis bien longtemps, il a fait employer, dans son laboratoire, les mélanges de neige et d'acide chlorhydrique comme mélanges réfrigérants. On atteint facilement ainsi le point de congélation du mercure.

Ceux de nos lecteurs qui ont l'année 1857 de notre *Moniteur scientifique* trouveront, pages 186 et suivantes, la liste de la plupart des mélanges consignés dans les anciens auteurs pour obtenir le froid artificiel. Ces notes sont extraites de Thomson (système de chimie), du *Dictionnaire de l'industrie*, publié par J.-B. Baillière, et du *Dictionnaire technologique*, publié par Thomine. Or le mélange de 8 parties de neige et de 5 parties d'acide hydrochlorique étendu y est indiqué comme donnant de 0 degré à — 33 degrés; celui de neige 3 parties et potasse 4 parties donne de 0 degré à — 46 degrés, puis viennent les combinaisons de mélanges frigorifiques où l'on peut aller encore beaucoup plus loin.

Les livres des auteurs où nous avons trouvé ces tables passent aujourd'hui pour des bouquins et on les chasse des bibliothèques, et cependant tous les jours on fait du neuf qui ne vaut pas ce que l'on a inventé depuis longtemps.

— Sur le noir d'aniline électrolytique. Note de M. Fr. Goppelsroeder, présenté par M. Wurtz. Nous publierons cette Note *in extenso* dans un prochain numéro.

— Sur le ferment de l'urée. Note de M. Musculus, présentée par M. Boussingault.

— Sur les éléments du sucre inverti et leur présence dans les sucres commerciaux; par M. E.-J. Maumené. — Rien n'est plus compliqué que l'inversion du sucre normal : les produits sont beaucoup plus nombreux qu'on ne l'avait d'abord supposé; outre le glucose et le chylariose, il existe avant tout du sucre neutre, et ce sucre offre au moins deux variétés. Ces quatre corps sont-ils stables? On ne peut pas le dire d'un seul d'entre eux, si ce n'est peut-être du glucose. Encore n'a-t-on pas étudié l'action de l'eau sur ce corps, et je songe à combler cette lacune par des expériences déjà nombreuses. J'espère, d'après les premiers résultats, pouvoir intéresser l'Académie et les fabricants. Je demande la permission de prendre date pour cette étude, que je désire achever avec tout le développement qu'elle comporte.

— Sur la digestion chez les insectes; remarques à propos d'un travail récent de M. Jousset; par M. F. Plateau.

— Note sur la méthode à employer pour l'essai des conditions de conductibilité des paratonnerres. Note de M. R.-Fr. Michel, présentée par M. Du Moncel.

— Observations relatives aux plissements et aux brisures du terrain crétacé, à propos du percement d'un tunnel sous la Manche. Note de M. E. Robert.

— Du mouvement périodique spontané dans les étamines des *saxifraga sarmentosa*, etc.; par M. Ed. Keckel.

— M. J. Guillaume adresse une Note relative à la probabilité d'obtenir du carbone à l'état cristallin, en décomposant l'acide carbonique liquide par un courant électrique.

— M. de Quatrefages donne quelques détails sur la découverte faite, il y a peu de temps, par M. Capellini, de divers ossements de Cétacés portant des empreintes, regardées par lui comme des incisions et des entailles faites par un instrument tranchant. Ces ossements ont été extraits, par M. Capellini lui-même, des argiles pliocènes du Monte Aperto, près de Sienne. Ils ont été présentés à plusieurs savants les plus distingués de l'Italie, qui tous ont partagé les convictions de l'inventeur. La présence de l'homme pliocène dans cette localité serait donc attestée par le même genre de preuves qu'invoquait M. Desnoyers au sujet des ossements de Saint-Prest.

Séance du 7 février. — « M. Duchemin adresse de nouveaux documents, concernant les résultats fournis par les essais de sa boussole circulaire, à bord des navires ».

Voici la communication que lui adresse le ministre de la marine et que M. Duchemin a bien voulu nous faire parvenir, ne jugeant pas que la Note du *Compte-rendu* soit suffisante pour en faire apprécier l'importance. Ah! si M. Duchemin, au lieu de travailler pour la marine, avait combattu le Phylloxera, et vanté les sulfo-carbonates, il aurait toutes ses Notes insérées comme M. Mouillefert, et même avec des *illustrations à sensation*.

EXTRAIT D'UN RAPPORT SUR LES COMPAS EN EXPÉRIENCE A BORD DU TRANSPORT L'**Orne**, ADRESSÉ A L'AUTEUR PAR SON EXCELLENCE LE MINISTRE DE LA MARINE ET DES COLONIES, LE 8 FÉVRIER 1876.

Par une dépêche en date des 26 et 29 mai 1875, le ministre de la marine a ordonné de faire à bord de l'*Orne*, pendant le voyage de *circumnavigation* de ce transport, les essais comparatifs de divers compas.

Les compas à expérimenter étaient :

Le compas américain Ritchie, à deux aiguilles, avec cercle flotteur;
Le compas circulaire *liquide* de M. Émile Duchemin;
Le compas de relèvement réglementaire à une aiguille;

Le compas de relèvement à rose de beau temps à quatre aiguilles;
La rose de mauvais temps à quatre aiguilles;
Le compas liquide réglementaire à deux aiguilles;
Le compas liquide Dumoulin-Froment, avec rose munie d'un cercle Laurent;
Le compas liquide Dumoulin-Froment, à deux aiguilles en losange, avec segments additionnels en cuivre.

Compas Duchemin. — Le programme indiquait pour l'essai de ce compas trois points sur lesquels devaient porter les observations : *Fixité de la ligne des pôles, sensibilité, stabilité mécanique.*

Fixité de la ligne des pôles. — Le compas de M. Duchemin, observé pendant tout le voyage concurremment avec les autres compas, a toujours accusé *la plus grande stabilité de magnétisme.*

Dans la nuit du 23 au 24 août 1875, pendant laquelle un orage violent n'a cessé de régner, un éclair en boule est tombé à quelques mètres du bord par le travers, en même temps qu'un feu Saint-Elme, brillant à la corne de brigantine, attestait l'état fortement électrique de l'atmosphère environnante. Les expériences faites le lendemain ont montré que le compas Duchemin n'avait été influencé en aucune façon par le dégagement d'électricité qui s'était produit dans son voisinage.

Observé *journellement*, alors que le bâtiment, courant perpendiculairement aux lignes isoclines, subissait des changements continuels dans son magnétisme induit, ce compas n'a présenté aucun déplacement de la ligne des pôles.

A l'arrivée en Nouvelle-Calédonie, différents objets en fer (chaudières de bâtiments à vapeur, pièces de machine, plaques de parquet) ont été débarqués; d'autres objets (affûts en fer, canons, etc.) ont été embarqués et arrimés dans des conditions différentes de celles des objets débarqués.

Le compas a subi des chocs violents, entre autres une chute qui a brisé un des tourillons de la suspension; il a été souvent déplacé de l'arrière à la passerelle et a même séjourné sur cette passerelle à $0^{m}.50$ d'une tige de fer, à 3 mètres des fourneaux des cuisines, à $2^{m}.50$ de la cheminée de la machine, tantôt hissée, tantôt amenée, tantôt portée à une haute température et tantôt froide.

Dans aucun cas, la fixité de la ligne des pôles du compas Duchemin n'a subi d'altération.

Des aurores polaires se sont produites sans apporter la moindre perturbation.

En Nouvelle-Calédonie, l'*Orne* a traversé le canal Wodin, étroit passage entre des montagnes ferrugineuses; les déviations ne se sont pas montrées différentes de celles qu'indiquaient les autres compas.

Enfin, dans les relâches, des tableaux de déviation des compas ont été dressés comme vérification de la fixité de la ligne des pôles.

Le compas Duchemin a montré dans ses déviations quelques différences avec le compas étalon, mais ces différences sont si faibles qu'elles proviennent, à n'en pas douter, des erreurs d'observation.

Sensibilité. — Le compas Duchemin possède cette qualité au plus haut degré.

Le compas Duchemin, par calme, accuse rapidement et presque instantanément la plus petite embardée. La puissance magnétique de ce compas est considérable. Lorsque le bâtiment change de cap, la rose semble parfaitement indépendante et laisse tourner le corps du compas sans la moindre velléité de le suivre, soit par suite de la résistance du liquide, soit par suite du frottement de la chape sur le pivot. Au point de vue sensibilité, ce compas semble donc excellent; ses qualités de stabilité ne sont pas moins remarquables.

Stabilité. — D'abord la marche à la machine à grande ou à petite vitesse n'influence pas la rose; elle ne lui donne ni soubresauts, ni trépidations. Cette propriété est du reste commune en général aux compas liquides.

Lorsque le bâtiment est balancé par la houle avec le beau temps, c'est-à-dire lorsque les

roulis, bien qu'amples, sont réguliers, la rose Duchemin suit le roulis avec un retard extrêmement petit dans ses oscillations, et les mouvements de balancement de la rose s'arrêtent presque aussitôt que les mouvements de roulis.

C'est ainsi qu'à bord de l'*Orne*, avec les roulis de 5ˢ.5 à 6ˢ, la rose Duchemin a sa ligne des pôles portée successivement à tribord et à babord dans le même intervalle de temps, mais sans que l'impulsion que communique un coup de roulis s'ajoute d'une manière sensible aux précédentes, et cela quel que soit le cap du bâtiment. Par suite, les amplitudes d'oscillations dues au roulis sont toujours restreintes et toujours rapidement arrêtées, ce qui prouve la grande puissance magnétique de ce compas, en même temps que l'excellente stabilité de la rose.

Par mauvais temps, lorsque le bâtiment est violemment secoué, que les mouvements sont durs, les rappels vifs, les tangages violents, le compas Duchemin montre de sérieuses qualités. Quelquefois, mais rarement, la rose, surprise par un brusque ressaut du bâtiment, présente des mouvements de lancé notables; mais elle ne s'affole jamais, son mouvement se ralentit bientôt, et elle reprend rapidement sa position moyenne et ses faibles mouvements.

Plusieurs fois, lorsque la mer était grosse, qu'il était impossible de relever le soleil avec le compas de relèvement à une aiguille, ou même avec la rose de mauvais temps à quatre aiguilles, on s'est servi avec succès du compas Duchemin.

En résumé, ce compas, par suite de sa grande puissance magnétique, en raison aussi de la propriété dont il jouit d'avoir le même moment d'inertie pour chaque cap de la rose, est moins affecté que tout autre par les différentes causes perturbatrices.

Conclusion. — Toute question de détail à part, la Commission est d'avis que le compas Duchemin, grâce à sa puissance magnétique supérieure, semble être appelé à rendre les plus grands services.

A bord de l'*Orne*, le 25 janvier 1876.

Les membres de la Commission :

RÉVEILLÈRE, capitaine de frégate commandant l'*Orne*;
FUSTIER, enseigne de vaisseau;
LECOMPTE, enseigne de vaisseau;
MALAPERT, enseigne de vaisseau.

— Sur les actions chimiques produites au moyen des décharges d'un appareil d'induction. Note de M. BECQUEREL.

— Note sur les réductions métalliques produites dans les espaces capillaires; par M. BECQUEREL.

— Sur la formation des éthers; par M. BERTHELOT.

— M. DUMAS dépose sur le bureau de l'Académie, au nom de M. REGNAULT, la collection des documents recueillis par la commission nommée, en 1858, par M. le ministre de l'instruction publique, pour comparer le kilogramme de Berlin avec le kilogramme étalon des Archives.

— Rapport sur un Mémoire de M. PEAUCELLIER, relatif aux conditions de stabilité des voûtes en berceau; par M. PHILLIPS.

— Mémoire sur l'approximation des fonctions de très-grands nombres et sur une classe étendue de développements en série (première partie); par M. G. DARBOUX.

— Nouvelles propriétés géométriques de la surface de l'onde, qui s'interprètent en optique; par M. A. MANNHEIM.

— Sur les courbes gauches du quatrième ordre; par M. P. SERRET.

— Sur les travaux de percement du tunnel du mont Saint-Gothard (suite); par M. COLLADON.

— Sur la répartition de la radiation solaire à Montpellier pendant l'année 1875. Note de M. A. CROVA, transmise par M. BALARD.

— Sur un nouveau propylène chloré. Note de M. REBOUL, transmise par M. BALARD.

— Des difficultés que présente la préparation de l'aniline pure. Note de M. A. Rosenstiehl. Nous publierons cette note *in-extenso* dans un prochain numéro.

— Sur les produits de l'action du chlorure de chaux sur les amines. Note de M. J. Tschernіak, présentée par M. Wurtz.

— De la conjonctivite granuleuse; résumé de deux missions ayant eu pour objet l'étude des maladies oculaires en Algérie. Note de M. J. Gayat, présentée par M. Larrey.

— Cristallisation des eaux météoriques; par M. G. Tissandier. — Cette note est accompagnée de deux gravures représentant la cristallisation du nitrate d'ammoniaque.

— Sur les traces de dislocation que présente le terrain tertiaire dans la vallée de l'Oise. Note de M. E. Robert.

LE PROFESSEUR TYNDALL SUR LES GERMES [1]

En commençant, l'auteur parle de recherches qu'il a faites sur la décomposition des vapeurs et sur la formation des nuages actiniques par la lumière, d'où il a été conduit à expérimenter sur la matière qui flotte dans l'air. Il rappelle les expériences de Schwann, de Schrœder et Dusch, de Schrœder lui-même, ainsi que celles de l'illustre chimiste français Pasteur; il cite l'argumentation de Lister et sa vérification expérimentale relativement au pouvoir de filtration des poumons : toutes observations qui l'ont conduit, il y a six ans, à conclure que le pouvoir qu'a l'air de développer la vie devait aller de pair avec celui qu'il a de disperser la lumière. Il pensa que le simple expédient d'examiner au moyen d'un rayon de lumière, alors que la sensibilité de l'œil a été augmentée par l'obscurité, le caractère du milieu dans lequel on expérimente, ne pouvait manquer d'être profitable à ceux qui se livrent à ce genre d'observations, et, comme cette méthode n'a pas été jusqu'à ce jour très-suivie, il a cru digne d'intérêt de consacrer cette année quelque temps à en démontrer plus complétement l'utilité.

Son grand désir était aussi de délivrer son esprit et celui des autres, si faire se peut, de l'incertitude et de la confusion qui s'attachent à la doctrine de la *génération spontanée*. Pasteur s'est prononcé en déclarant qu'elle était une *chimère*, et en exprimant sa ferme conviction que, cela étant, il est possible de débarrasser la terre des maladies parasitiques. Cette question est donc de la plus haute importance pour l'art de guérir et, par suite, pour l'humanité tout entière; mais l'état de l'opinion médicale à ce sujet est loin d'être satisfaisant. Dans un numéro récent du *British medical Journal*, et en réponse à la question : « De quelle manière se produit et se communique la contagion? » MM. Braidwood et Vacher constatent que, « malgré une somme presque incalculable de travaux persévérants, les résultats actuellement obtenus, spécialement en ce qui concerne le mode suivant lequel se produit la contagion, ont donné les plus grandes déceptions. Il y a même des observateurs qui ne s'accordent pas sur la question de savoir si ces particules infiniment petites dont on a fait la découverte et d'autres germes de maladie, sont toujours originaires de corps semblables préalablement existants, ou s'ils ne viennent pas au monde *de novo*, sous l'influence de certaines conditions favorables. »

Dans le but de diminuer autant que possible l'incertitude de ces opinions, le professeur Tyndall soumet, sans autre préambule, à la Société Royale et spécialement à ceux qui étudient l'étiologie des maladies, la description du mode d'opérer qu'il a suivi dans ses recherches et les résultats qu'il a obtenus.

On a construit un certain nombre de caisses ou chambres dont toutes les parties sont en bois, à l'exception de la face antérieure qui se compose d'une vitre. A la face postérieure se

(1) Extrait d'un Mémoire sur le comportement de l'atmosphère, au point de vue optique, relativement aux phénomènes de putréfaction et d'infection, lu par le professeur Tyndall devant la Société royale de Londres, le 13 janvier 1876. — (*Communiqué par l'auteur.*)

trouve une petite porte qui s'ouvre et se ferme au moyen de charnières, et l'on a encadré dans les faces latérales deux carreaux de verre qui se regardent. Dans le milieu de la partie supérieure est pratiqué un trou de $0^m.05$ de diamètre qui est hermétiquement fermé par une feuille de caoutchouc. Cette feuille a été percée au centre par une épingle, et l'on a fait passer par ce trou la tige d'une longue pipette dont la partie supérieure se termine par un petit entonnoir. Un fourreau circulaire en étain, de $0^m.05$ de diamètre et de $0^m.04$ de hauteur, entoure la pipette, et l'espace compris entre les deux objets a été garni de coton imbibé de glycérine. Ainsi, la pipette, dans ses mouvements de haut en bas et de bas en haut, se trouve non-seulement étreinte fortement par le caoutchouc, mais traverse encore un *stuffing-box* de coton poisseux. La largeur de l'ouverture fermée par le caoutchouc donne toute liberté d'imprimer des mouvements latéraux à l'extrémité inférieure de la pipette. Dans ce même toit de la chambre se trouvent deux autres ouvertures plus petites dans lesquelles on a inséré avec la plus grande précision les extrémités ouvertes de deux tubes étroits qui sont destinés à faire communiquer l'espace intérieur avec l'atmosphère. Les tubes sont plusieurs fois recourbés sur eux-mêmes de manière à intercepter et retenir les particules capables d'être transportées de l'air extérieur à celui de l'intérieur par les courants, même si faibles, que pourraient occasionner des changements de température.

Le fond de la chambre est percé de deux rangées et quelquefois d'une seule rangée d'ouvertures dans lesquelles on a fixé, à l'abri de la moindre introduction d'air, de grandes éprouvettes destinées à contenir le liquide qu'on veut exposer à l'action de l'air privé de corpuscules.

Le 10 septembre, le premier appareil de ce genre fut fermé. Le passage d'un rayon de lumière concentrée à travers les deux fenêtres vitrées de la chambre démontra que l'air intérieur était chargé de matière flottante. On examina de nouveau le 13, et l'on observa que le rayon, avant son entrée dans la chambre et à partir de sa sortie, montrait une traînée pleine d'une vitalité qui n'existait plus dans son parcours intérieur. Il avait donc suffi de trois jours pour que la matière flottante se déposât sur les côtés et sur le fond où elle était retenue par une couche de glycérine dont on avait intentionnellement enduit la surface intérieure de la chambre. On remplit alors au moyen de la pipette les tubes d'essai et, après les avoir soumis à l'ébullition pendant cinq minutes dans un bain de saumure ou d'huile, on les abandonna à l'action de l'air purgé de corpuscules. Pendant l'ébullition, de la vapeur d'eau s'éleva du liquide dans la chambre; une grande partie s'y condensa et l'autre s'échappa, à une température basse, par les tubes recourbés du sommet. Avant de retirer le bain de saumure, on eut soin d'introduire des bouchons de coton dans les tubes recourbés, de peur que l'air pénétrant avec trop de force dans la chambre en voie de refroidissement n'y entraînât avec lui des corpuscules. Mais aussitôt que l'air de l'intérieur de la chambre eut pris la température ambiante, on enleva les bouchons des tubes.

Nous avons dans cette salle de l'oxygène, de l'azote, de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau et d'autres matières gazeuses qui se trouvent plus ou moins mêlées avec l'air d'une grande ville. Or, tous ces corps gazeux n'ont été ni *torturés* par la calcination, ni même modifiés par la filtration ou par une manipulation quelconque. La question qui se présente donc à nous est celle-ci : cet air qui retient tous les mélanges gazeux qui le composent peut-il produire la putréfaction, lorsqu'il s'est purgé lui-même de la matière qui se trouvait mécaniquement suspendue dans son sein? A cette question, le règne animal et le règne végétal donnent une réponse absolument négative.

Parmi les végétaux, on a fait des expériences avec du foin, du turnep, du thé, du café, du houblon, et on les a répétées de diverses manières, tant avec des infusions acides qu'alcalines. Parmi les substances animales, on peut citer un grand nombre d'essais pratiqués avec l'urine, en même temps que bœuf, mouton, lièvre, lapin, rognons, foie, volaille, faisan, oie, morue, sole, saumon, cabillaud, turbot, mulet, hareng, merlan, anguille, huîtres, étaient tous soumis aux mêmes épreuves.

Le résultat a été que les infusions de ces substances exposées à l'air ordinaire du laboratoire de la Royal Institution, et maintenues à une température de 15 à 22 degrés centigrades, se sont mises toutes en putréfaction dans l'espace de deux à quatre jours. N'importe où elles

furent placées, toutes les infusions se trouvèrent infailliblement attaquées. Les tubes qui les contenaient avaient été multipliés au point d'atteindre le nombre de six cents : pas un n'échappa à l'infection.

D'un autre côté, on n'a pu observer un seul cas où l'air, ayant été reconnu sans corpuscules par le passage du rayon lumineux, ait montré le moindre pouvoir de produire la vie Bactérienne ou les phénomènes concomitants de putréfaction. Il est ainsi démontré que la propriété de développer cette vie dans l'air atmosphérique est indissolublement unie à celle de disperser la lumière.

La seule condition nécessaire pour que ces infusions, depuis longtemps dormantes, s'animent et fourmillent d'éléments organisés, c'est de les mettre en présence de la matière flottant dans l'air. Après être restées quatre mois aussi claires que de l'eau distillée, qu'on vienne à ouvrir l'arrière-porte de la chambre protectrice et à donner, par conséquent, accès à l'air chargé de corpuscules, et ces infusions ne demanderont que trois jours pour devenir putrides et pleines de vie.

La preuve que cette vie provient de particules suspendues mécaniquement dans l'air se réduit donc à une démonstration oculaire. Cherchons à étudier un peu plus profondément le caractère de ces particules qui produisent la vie. Si l'on verse de l'eau de Cologne dans de l'eau, un précipité blanc rend le liquide laiteux ; ou bien si, à l'imitation de Brücke, on dissout dans de l'alcool du mastic de gomme mondé, et si l'on verse cette dissolution dans de l'eau, le mastic est précipité et la blancheur laiteuse se produit. Lorsque la solution est très-concentrée, le mastic se sépare en boucles, mais en étendant graduellement la solution alcoolique, on finit par arriver à un point où l'aspect laiteux disparaît et où le liquide prend à la lumière réfléchie une belle teinte azurée. On obtient, dans le fait, la couleur du ciel, et les deux phénomènes sont dus à une même cause, c'est-à-dire à la dispersion de la lumière par les particules, petites en comparaison de la grandeur des ondes lumineuses.

Quand on examine ce liquide avec un microscope très-grossissant, il paraît être de composition aussi uniforme que celle de l'eau distillée. Les particules de mastic, quoique innombrables, échappent complétement au microscope, et sous un rayon lumineux à angles droits qui passe parmi elles ces particules renvoient parfaitement la lumière polarisée. La manière dont se comporte optiquement la matière flottante de l'air prouve que cette matière se compose, en partie, de particules également caractérisées par une excessive petitesse. Quand on observe la trace d'un rayon parallèle dans un air chargé de poussières et qu'on la regarde horizontalement à travers un prisme de Nicol dans une direction perpendiculaire au rayon, la plus longue diagonale du prisme étant verticale, on s'aperçoit qu'une portion considérable de la lumière provenant de la matière la plus fine est éteinte. D'autre part, les corpuscules plus gros brillent d'un plus vif éclat, à cause de la plus grande obscurité de l'espace qui les entoure. Le professeur démontre que c'est parmi ces particules excessivement ténues et ultra-microscopiques qu'il faut chercher la matière potentielle pour le développement de la vie Bactérienne.

Mais quoique le microscope soit impuissant à révéler la présence de ces particules, étrangères à l'atmosphère tout en flottant dans son sein, on peut affirmer qu'elles existent comme si elles étaient tangibles ou visibles à l'œil nu. Supposons qu'elles augmentent de grandeur jusqu'au point de devenir non-seulement perceptibles au microscope, mais encore à nos sens dépourvus de tout instrument, et admettons, par hypothèse, que la connaissance que nous en aurions dans ces nouvelles circonstances reste aussi défectueuse que celle que nous en avons aujourd'hui, — que nous ne sachions pas si ce sont des germes, des particules de poussière organique morte, ou des particules de matière minérale ; supposons qu'on remplisse à la main un vase (soit un pot à fleurs) avec de la terre fertile à laquelle nous mêlerons nos particules inconnues, et qu'au bout de quarante-huit heures apparaissent au-dessus de notre petit champ les bourgeons et limbes d'herbes et de cressons parfaitement définis ; supposons que l'expérience, répétée à plusieurs reprises, ait invariablement donné le même résultat : que sera notre conclusion? Regarderons-nous ces plantes vivantes comme les produits de poussières mortes ou de matières minérales ; ou bien les regarderons-nous comme les rejetons de semences vivantes? La réponse est inévitable. Nous jugerons que cette expérience du pot à

fleur nous éclaire complétement et fait disparaître notre ignorance préexistante; nous considérerons le fait de la production de ces herbes et cressons comme la preuve positive que les particules semées dans la terre du pot étaient les semences des plantes qui en sont sorties. Il serait tout simplement monstrueux de conclure qu'elles sont le résultat d'une *génération spontanée*.

Ce raisonnement s'applique mot pour mot au développement des bactéries de cette matière flottante que le rayon électrique révèle dans l'air et en l'absence de laquelle ne se produit aucune trace de vie bactérienne. Ce raisonnement ne nous semble avoir aucun côté faible, et il est si simple qu'il rend à jamais inadmissible, pour les membres qui professent la haute science, l'idée que la vie bactérienne émane d'une poussière morte.

On a suivi ici un nouveau genre d'expérimentation, et l'on peut avancer que les conditions posées dans cette voie par d'autres investigateurs, et qui ont conduit à des résultats différents, n'ont pas été strictement observées. Pour convaincre du soin qui a été apporté dans les expériences qui ont donné ces soi-disant résultats, on cite sérieusement les paroles récentes d'un écrivain qui a influencé l'opinion médicale tant en Angleterre qu'en Amérique: « On sait, dit-il, que les bouillons de turnep ou les infusions de foin, lorsqu'on les expose soit à l'air ordinaire, soit à l'air filtré ou calciné, ou qu'on les soustrait au contact de cet air, sont plus ou moins prompts à fourmiller de bactéries ou de vibrions dans l'espace de deux à six jours. » Quel est cet *on* possesseur d'un tel savoir? Il n'est pas nommé, et l'auteur ne fait certainement pas partie de ce nombre indéfini, quoiqu'il ait anxieusement cherché à connaître un individu du genre. C'est ainsi qu'il prouve toutes ses affirmations successives.

Et d'abord parlons de l'air filtré. On s'arrangea de manière à faire passer un groupe de douze grandes éprouvettes, imperméables à l'air, à travers une planche de bois. Celle-ci fut recouverte d'une couche bouillante de ciment dans lequel on encastra un récipient chauffé, en verre, assez semblable à une grande cloche de jardin. On pompa plusieurs fois l'air intérieur de la cloche, et on y laissa entrer pour le remplacer de l'air filtré à travers un tampon de bourre de coton. Les éprouvettes contenaient des infusions de foin, de turnep, de bœuf et de mouton, trois de chaque espèce, — douze en tout. Elles sont actuellement aussi limpides et aussi peu troubles qu'au jour de leur introduction dans la cloche; tandis que douze tubes semblables, préparés en même temps et absolument de la même manière, qui furent exposés à l'air ordinaire, sont chargés de mycélium, de moisissures et de bactéries.

Pour ce qui est de l'air calciné, on couvrit d'une cloche analogue douze autres tubes remplis des mêmes infusions. On fit le vide dans l'intérieur de la cloche et on remplit soigneusement celle-ci avec de l'air qui avait traversé un tube de platine chauffé au rouge et renfermant un rouleau de gaze en platine également chauffé au rouge. Essayé par le rayon de lumière explorateur, l'air calciné se montra complétement dépourvu de matière flottante. Pas une tache ne troubla la limpidité des infusions, tandis que celles des douze tubes semblables, qu'on avait placés en dehors de l'appareil, se trouvèrent en putréfaction.

Les expériences avec l'air calciné furent faites d'une autre manière. On découvrit, il y a six ans, que, pour débarrasser l'air du laboratoire de toute matière flottante, il suffisait de laisser un fil de platine chauffé à blanc agir sur cet air pendant un temps convenable. On employa cette méthode pour débarrasser de leur matière flottante des jus de poire, de prune, de foin, de navet et de l'eau de levûre; puis on fit bouillir les infusions et on les laissa en contact avec l'air calciné. Elles n'ont pas changé jusqu'à ce jour, et les mêmes infusions exposées à l'air ordinaire sont devenues depuis longtemps moisies et putrides.

On a affirmé que les infusions de turnep et de foin, rendues légèrement alcalines, sont particulièrement disposées à montrer le phénomène de la génération spontanée. Nous n'avons reconnu rien de pareil dans nos recherches, et l'on a préparé un grand nombre d'infusions de ce genre qui sont restées pendant des mois sans altération sensible.

Finalement, pour ce qui regarde les infusions placées complétement à l'abri de l'air, on a fait bouillir un groupe d'éprouvettes contenant diverses infusions sous une cloche remplie d'air filtré que l'on retira ensuite autant que possible au moyen d'une excellente pompe à air. Ces infusions sont aujourd'hui aussi claires qu'elles l'étaient au moment de leur préparation,

qui date déjà de plus de deux mois, tandis qu'un groupe de tubes correspondants, exposés à l'air du laboratoire, sont tous en état de putréfaction.

Il est encore une autre forme d'expérimenter qu'on a préconisée comme étant d'un grand poids, — celle des tubes hermétiquement fermés. Le 6 avril dernier, la Société pathologique de Londres ouvrit une discussion sur la *théorie des germes de maladies*. La réunion se composait d'un grand nombre de médecins distingués, parmi lesquels on en comptait certains profondément influencés par les arguments, et pas un qui discutât les faits avancés en cette occasion contre la théorie. Le sommaire important de ces faits fut alors donné de la manière suivante : « C'est pourquoi, en vue de résoudre ces questions, on pourra, comme je l'ai souvent fait, préparer avec soin une infusion de quelque tissu animal, muscle, rognon ou foie ; on la mettra dans un flacon dont le col sera étiré et effilé à la flamme d'un chalumeau ; on fera bouillir le liquide, et, après avoir scellé le vase pendant l'ébullition, on le placera dans un lieu chaud pour attendre le résultat Après un temps variable, le liquide, préalablement chauffé dans l'intérieur du flacon scellé, fourmillera plus ou moins de bactéries et d'organismes du même genre. »

Avant de lire ce rapport, le professeur Tyndall avait opéré sur des tubes contenant des infusions de foin et de turnep, et, sur 21 tubes remplis d'infusions de bœuf, maquereau, anguille, huître, gruau, malt et pomme de terre, qui avaient été tous scellés pendant l'ébullition, non pas avec le chalumeau, mais avec la flamme d'une lampe à alcool, bien plus facile à manier ; dans aucun cas il n'avait observé la moindre trace de bactéries ou d'organismes congénères. La lecture de la discussion dont nous venons de parler engagea le professeur à répéter ses expériences sur les muscles, les rognons et le foie, dans le but de varier et de multiplier les preuves. Il comprit dans son nouvel examen un grand nombre de produits tels que faisan, bécasse, perdreau, pluvier, canard sauvage, bœuf, mouton, cœur, langue, poumons, cervelle, pancréas, boyaux, cristallins et humeurs vitreuses de bœuf, hareng, églefin, mulet, morue et sole. Le résultat ne fut pas douteux, il fut tel qu'on l'avait prévu. Cent trente-neuf de ces flacons sont mis sous les yeux de l'assemblée, et l'on ne remarque dans aucun le moindre indice qui puisse faire présumer que les liquides contenus dans ces flacons, soumis à l'ébullition et scellés, fourmilleront par la suite de bactéries et d'organismes de la même famille.

Cette masse d'expériences fournit la preuve évidemment très-forte que des erreurs ont été commises dans la préparation ou dans l'observation. Mais l'homme est sujet à l'erreur, et dans une enquête si difficile et dont les résultats sont d'une si grande importance, ce n'est pas tant l'erreur qu'il faut déplorer, que la persistance qu'on met à y rester pour les besoins de la cause qu'on soutient. Le professeur montre par des exemples les risques d'erreur qu'il a lui-même courus. Le 31 octobre, il ouvrit la porte de derrière d'une chambre qui renfermait six éprouvettes remplies d'une infusion de turnep, et qui étaient restées parfaitement translucides pendant trois semaines, tandis qu'il avait suffi de trois jours pour peupler de bactéries six tubes semblables exposés à l'air ordinaire. Il prit avec une petite pipette des échantillons dans les tubes transparents et les plaça sous le microscope. L'un d'eux montra un champ de vie bactérienne d'une abondance incroyable. Il chercha longtemps, mais en vain, à découvrir une cause quelconque d'erreur, et se préparait résolument à sacrifier la conclusion invariablement donnée par les autres tubes d'expérience et à accepter le résultat pour une exception nette à ce qu'il avait auparavant regardé comme une loi générale. Mais l'explication de ce cas embarassant fut, en définitive, donnée par la particule infiniment petite d'une infusion renfermant des bactéries, qui s'était fixée par attraction capillaire à la pointe d'une de ses pipettes.

Le 2 novembre on recommença à faire bouillir trois tubes renfermant des infusions de turnep, de foin et de mouton, sous une cloche remplie d'un air filtré avec un tel soin, que le rayon lumineux explorateur ne put y révéler aucune particule de matière flottante. Dans ce moment, chacun des tubes se trouve chargé de mycelium et couvert de moisissures. Voici sûrement un cas de génération spontanée, tâchons d'en suivre l'histoire.

Après que l'air a été expulsé d'un liquide bouillonnant, il est difficile de continuer son ébullition sans le faire déborder. Le liquide reste calme par intervalles, et puis monte tout à coup avec force. C'est ce qui a dû arriver dans le cas en question, et le liquide d'un des tubes

qui a subi cette forte ébullition s'est répandu sur la surface résineuse du ciment dans lequel est encastrée la cloche, et a dû y déposer évidemment des germes. Pendant trois semaines les infusions sont restées parfaitement claires. Après ce temps, on a épuisé l'air de la cloche en vue de la renouveler, et on l'a remplacé par de l'air nouveau qui traversait un tampon de bourre de coton. Pendant l'introduction de l'air, deux petites taches de penicillium qui se trouvaient sur le liquide surchauffé, attirèrent l'attention de l'expérimentateur, et il remarqua tout d'abord que l'expérience était délicate, car l'air entrant détacherait probablement quelques spores de penicillium et les répandrait dans la cloche. Toutetois, ce récipient fut rempli très-lentement, de manière à causer le moins de perturbation possible. Malgré toutes ces précautions, on observa le jour suivant une touffe de mycelium au fond de l'un des trois tubes, de celui qui contenait une infusion de foin, et elle s'était développée dans cet intervalle au point de remplir une grande partie du tube. Pendant près d'un mois, les tubes qui renfermaient les infusions de turnep et de mouton conservèrent leur transparence d'une manière remarquable. A la fin de décembre, l'infusion de mouton, qui se trouvait dans le voisinage dangereux de la moisissure extérieure, montra une touffe à sa surface. L'infusion de bœuf continua de rester encore limpide et pure pendant une quinzaine de jours. Le froid qui a sévi récemment me fit ajouter un troisième fourneau à gaz aux deux qui chauffaient déjà la pièce où se poursuivait l'expérience. La chaleur de ce fourneau se fit sentir sur un des côtés de la cloche, et un jour, après son allumage, l'infusion de bœuf donna naissance à une touffe de mycelium. Dans ce cas les trois petites taches de penicillium auraient pu facilement échapper à notre attention, et l'on aurait eu alors à constater trois exemples de *génération spontanée*, bien plus frappants que la plupart de ceux qui ont été proclamés.

Pour donner un autre exemple des dangers que l'on court dans ce champ de recherches, l'auteur cite l'excellent Mémoire du docteur Roberts sur la biogenèse, qui se trouve dans l'année 1874 des *Philosophical Transactions*. Le docteur Roberts remplit environ aux deux tiers la boule d'une pipette d'une infusion à examiner. Il place dans le col de la pipette un tampon de bourre de coton sec, puis il scelle hermétiquement ce col et plonge la boule dans de l'eau bouillante ou de l'huile, où il la laisse séjourner un temps convenable. Nous n'avons ici ni perturbation causée par l'ébullition, ni perte par évaporation. On retire la boule de l'eau et on la laisse refroidir. On enlève avec la lime l'extrémité scellée du col, de sorte que la bourre de coton seule s'interpose entre l'infusion et l'atmosphère.

La disposition est magnifique, mais elle pèche par un point. Il n'est pas possible de se procurer du coton exempt de germes, et le tampon employé par M. le docteur Roberts en contenait infailliblement. Le faible mouvement de va et vient qui est imprimé à l'air par les changements de température, un choc quelconque reçu par la cloche, les dérangements possibles de la pipette, sont certainement autant de causes suffisantes pour détacher de temps à autre un germe du coton, qui tombera dans l'infusion où il produira son effet. Probablement aussi il arrive que la condensation se fait dans le col de la pipette, et alors l'eau de condensation peut entraîner du coton des semences de vie. La déclaration du docteur Roberts, relativement à la rareté des cas de fertilisation prouve le soin avec lequel il a poursuivi ses expériences.

Mais il observa des exemples de cette fertilisation après un traitement prolongé par l'ébullition, et cette circonstance l'amena à conclure que, sous l'influence de certaines conditions rares, la génération spontanée peut se produire. Il a constaté également qu'une infusion alcalinisée de foin était si difficile à stériliser qu'elle pouvait subir la température de l'ébullition pendant des heures, sans perdre son pouvoir d'engendrer la vie. Les expériences les plus soigneuses ont été faites avec ce genre d'infusion; le docteur Roberts a certainement raison de lui assigner un pouvoir nutritif supérieur, mais, dans nos recherches actuelles, cinq minutes d'ébullition ont suffi pour la rendre complétement stérile.

Résumant cette partie de ses investigations, l'auteur fait remarquer qu'il n'éprouve nullement le désir de limiter le pouvoir et la virtualité de la matière, mais que, tenant compte de toutes ses connaissances sur ce point, il est dans la stricte obligation d'affirmer que, d'après les recherches faites jusqu'à ce jour, il n'a jamais été prouvé que la vie soit indépendante d'une vie antérieure.

Bien que l'auteur n'ait aucune raison de mettre en doute la diffusion générale des germes dans l'atmosphère, il croit préférable de mettre ce point en dehors de la question. A Down, M. Darwin, M. Francis Darwin ; à High Elms, sir John Lubbock ; à Sherwood, près Tunbridge Wells, M. Siemens; à Pembrodge Lodge, Richmond Park, M. Rosso Russell ; à Heathfield Park, MM. Hamilton; à Greenwich Hospital, M. Hirst ; à Kew, le docteur Hooker, et à Cristal Palace, M. Price, ont bien voulu se charger d'infusions qui, toutes, sans exception, se sont peuplées d'organismes. Dans le but d'avoir des notions plus exactes touchant la diffusion des germes atmosphériques, on perça un plateau carré en bois de cent trous, et l'on glissa dans chacun d'eux une courte éprouvette. Le 23 octobre, trente de ces tubes furent remplis d'une infusion de foin, trente-cinq d'une infusion de turnep, et trente-cinq d'une infusion de bœuf. Ils avaient été préalablement soumis à l'ébullition, dix à la fois, dans un bain d'huile. On traça cent cercles sur une feuille de papier de manière à figurer une carte du plateau, et chaque jour l'état de chaque tube était enregistré sur son cercle correspondant. Dans la description qui suit, le terme *nuageux* est employé pour indiquer la première phase de trouble, distinct, mais faible. Le terme *boueux* sert à désigner le trouble épais.

L'un des cent tubes qui se signala le premier, et devint boueux, appartenait au groupe bœuf et fut en avance d'un jour entier sur les autres tubes. Les progrès de la putréfaction furent enregistrés pour la première fois le 26 octobre, et la *carte* de cette date peut être décrite de la manière suivante:

Foin. — Sur les trente échantillons exposés, l'un était devenu *boueux*, c'était le septième dans la rangée du milieu à partir du côté du plateau le plus rapproché du poêle. Six tubes restaient parfaitement clairs entre celui qui était boueux et le poêle, et prouvaient que les différences de chaleur peuvent avoir moins d'influence que d'autres causes. Tous les autres tubes contenant de l'infusion de foin montraient des taches de moisissure sur le liquide clair.

Turnep. — Sur les trente-cinq tubes, quatre étaient fortement *boueux*, deux se trouvaient dans la rangée voisine du poêle, l'un, quatre rangs plus loin, et l'autre, sept rangées en avant. Outre ces tubes, six étaient devenus nuageux; on n'observait dans aucun la plus petite trace de moisissure.

Bœuf. — Un tube sur les trente-cinq était boueux; il se trouvait à la septième rangée à partir du poêle. Trois tubes étaient nuageux et sept avaient des taches de moisissure.

En règle générale, les infusions organiques exposées à l'air pendant l'automne se conservent deux jours de plus, et même davantage, parfaitement claires. Sans aucun doute, des germes y tombent tout d'abord, mais ils demandent du temps pour éclore. Cette période de limpidité peut être appelée *période d'incubation*, et, à vrai dire, elle correspond exactement à celle que l'on désigne ainsi en médecine. Vers la fin de la période d'incubation, la maladie surgit d'une façon comparativement soudaine; il en est de même pour l'infusion, elle passe dans quelques heures de la transparence à l'état nuageux plus ou moins intense.

Ainsi le tube confié à M. Darwin était clair à huit heures trente minutes du matin, le 19 octobre, et il se montrait nuageux à quatre heures trente après midi. En outre, sept heures après le premier enregistrement de la situation de notre plateau de tubes, un changement marqué s'était opéré. Voici sa description : Au lieu d'un, huit tubes contenant de l'infusion de foin étaient devenus uniformément boueux. Vingt avaient produit un dépôt bactérien qui était tombé au fond, et tous les tubes contenant ce dépôt étaient couverts de moisissures. Trois tubes seulement étaient encore clairs, mais moisis à la surface. Le nombre des tubes boueux de turnep était monté de quatre à dix; sept tubes étaient nuageux, et dix-huit restaient clairs avec des points de moisissures disséminés çà et là à la surface du liquide. Quant aux infusions de bœuf, six tubes étaient nuageux et un fortement boueux, des taches de moisissures s'étaient formées sur presque tous les autres. Quinze heures après cette observation, c'est-à-dire dans la matinée du 27 octobre, tous les tubes contenant de l'infusion de foin étaient altérés, quoique à divers degrés, certains étant plus troubles que d'autres. Parmi les tubes à turnep, trois seulement ne furent pas atteints, et deux de ces derniers avaient

un tiers de moisissure à leur surface. Un tiers seulement des trente-cinq infusions de bœuf restait intact. Un phénomène particulier se manifesta dans le tube qui fut le premier altéré; son dépôt boueux resta gris pendant un jour et demi, passa ensuite à un beau vert jaune, et conserva cette couleur jusqu'à la fin. Le 27 octobre, les cent tubes étaient tous atteints; ils se montraient en majorité uniformément troubles, et quelques-uns cependant avaient de la moisissure à la surface et du dépôt au-dessous, le liquide intermédiaire étant passablement clair. Les diverses phases d'altération suivirent d'une manière frappante une marche semblable à celles d'une épidémie qui se propage parmi une population : mêmes attaques successives avec des degrés différents de violence.

D'après la manière irrégulière suivant laquelle les tubes sont attaqués, on peut conclure, relativement à la *quantité*, que la distribution des germes dans l'air n'est pas uniforme. D'un autre côté, le fait de ce seul tube qui se distingue sur les cent par des bactéries spéciales qui développent une couleur verte, montre que, sous le rapport de la qualité, la distribution n'est pas non plus uniforme. La même absence d'uniformité se manifeste dans la lutte pour la vie entre les bactéries et les *penicillium*. Dans certains tubes les premiers ont le dessus, et dans d'autres tubes de la même infusion ce sont les derniers qui triomphent. Il semblerait aussi qu'il y ait manque d'uniformité en ce qui touche à la *vigueur vitale*. Avec des infusions exactement semblables, les mouvements des bactéries dans certains tubes sont excessivement lents, tandis que dans d'autres ces mouvements ressemblent à une pluie de flèches; ils sont si rapides et si violents que l'œil à beaucoup de peine à les suivre. En réfléchissant sur l'ensemble de ces faits, l'auteur est amené à conclure que les germes flottent dans l'atmosphère en groupes ou nuages qui sont séparés entre eux par des espaces moins remplis d'organismes. L'attouchement d'un liquide favorable par un nuage bactérien produira naturellement un effet différent de celui que produirait le conctact de l'air compris entre deux nuages. De même que dans le cas d'un ciel mamelonné l'ombre visite successivement les diverses parties du paysage, de même, à la longue, les divers tubes de notre plateau sont touchés par les nuages à bactéries, d'où suit qu'il sont tous finalement fertilisés ou infectés. L'auteur rattache ces résultats aux expériences qu'a faites M. Pasteur sur la non-continuité de la cause qui produit le soi-disant phénomène de la génération spontanée, et à d'autres expériences qui lui sont propres (1).

Le 9 novembre, on exposa à l'air un second plateau contenant une centaine de tubes remplis d'une infusion de mouton. Dans la matiné du 11, six des tubes les plus rapprochés du poêle s'étaient mis en putréfaction. Trois des rangées les plus éloignées du foyer étaient légèrement atteintes, tandis que, çà et là sur le plateau, certains tubes se signalaient par leur infection. Le 11, sur les cent tubes, vingt-sept se trouvaient être troubles ou nuageux. C'est ainsi, sans aucun doute, que sont frappés successivement les individus dans une atmosphère contagieuse. Le 12, tous les tubes étaient en décomposition, mais les différences que l'on observait dans les matières qu'ils contenaient étaient extraordinaires. Tous renfermaient des bactéries, en petit nombre dans les uns, en abondance dans d'autres. Dans quelques tubes, ces organismes avaient des mouvements lents et maladifs, dans certains ils paraissaient morts, et dans d'autres ils tournoyaient rapidement en rampant avec vigueur. Ces différences doivent être rapportées à des changements qui affectent la matière germinale, car l'infusion que l'on avait exposée à l'air était partout la même. Ceci nous donne encore une idée de ce qui arrive pendant une épidémie, la différence dans le nombre et l'énergie des essaims de bactéries ressemblant aux degrés variables de l'intensité de la maladie. D'après ces expé-

(1) Dans un hôpital de chirurgie, l'ouverture d'une plaie pendant le passage d'un nuage à bactéries aurait un effet bien différent de celui qui résulterait de l'opération dans l'espace compris entre deux de ces nuages. On pourrait expliquer ainsi certains caprices que l'on observe dans le comportement de quelques blessures après leur pansement. Sous le titre : *Rien de nouveau sous le soleil*, le professeur Huxley vient de m'envoyer un extrait remarquable d'un ouvrage d'Ehrenberg, intitulé : *Infusions Thierchen*, 1838. La coincidence de nos opinions et même des termes qui les expriment est vraiment surprenante, car je ne savais rien des idées d'Ehrenberg à ce sujet. Seulement *mes nuages* ne sont que de petites miniatures à côté des siens.

riences, il devient évident que sur deux individus de la même population exposée à une atmosphère contagieuse, l'un peut être fortement atteint et l'autre légèrement, bien que tous les deux soient identiquement susceptibles comme le sont deux spécimens d'une seule et même infusion de mouton.

Le professeur poursuit sa démonstration pour établir le parallélisme entre ces actions et le progrès des maladies infectieuses. Le *Times* du 17 janvier contenait une lettre remarquable sur la fièvre typhoïde; elle était signée « M. D. », et relatait le fait suivant : « D'après le rapport de la Corporation pour l'année 1874, il existe dans une partie d'Edimbourg une agglomération serrée de non moins de 14,319 maisons ou constructions qui sont habitées par la population la plus misérable — le plus grand nombre seulement à rez-de-chaussée et recouvertes par un toit plat — dans lesquelles il n'y a aucune communication de l'intérieur avec les égouts de la rue, et, par conséquent, pas de *water closets*. Or, encore aujourd'hui, les habitants ont l'habitude de recueillir tous leurs excréments et autres ordures dans des seaux ou baquets, qu'ils gardent tout le jour au milieu d'eux, généralement dans un coin réservé de la chambre où ils vivent, et qu'ils ne portent dans la rue que le lendemain pour les vider dans les charrettes de la Corporation. Bien que cette population soit vicieuse et adonnée à l'ivrognerie, qu'elle soit parquée comme un troupeau de moutons, et qu'elle vive au milieu des miasmes dégagés par les matières infectes qu'elle garde vingt-quatre heures, il faut constater le fait remarquable que la fièvre typhoïde et la diphtérie sont absolument inconnues dans ces ignobles taudis. »

Ce cas a son analogue dans l'expérience suivante, qui est le représentant d'une classe de phénomènes. Le 30 novembre, on mit dans deux grandes éprouvettes, dont les ouvertures donnaient dans une chambre protectrice contenant six tubes, une certaine quantité de détritus d'animaux, tels que bœufs, lapin, lièvre. Le 13 décembre, alors que le détritus était en état de putréfaction infecte, on mit, dans les autres quatre tubes, des infusions de merlan, de turnep, de bœuf et de mouton. On les fit bouillir et on les abandonna ensuite à l'action du gaz fétide qui était abondamment fourni par leurs deux compagnons putrides. Le jour de Noël, les quatre infusions étaient limpides. On trempa alors l'extrémité de la pipette dans un des tubes putrides, on y puisa une quantité de matière, comparable pour la petitesse à celle de vaccin que peut prendre la pointe d'une lancette, et on la porta dans l'infusion de turnep. La transparence de celle-ci ne fut pas sensiblement altérée dans le moment, mais le 26 le trouble se manifesta partout. Le 27, on porta un point du turnep infecté dans l'infusion de merlan; le 28, la maladie avait pris complétement possession de cette dernière. Jusqu'à présent les infusions de bœuf et de mouton se maintiennent aussi limpides que de l'eau distillée. Absolument comme dans le cas des hommes et femmes qui vivent à Edimbourg, aucune quantité de gaz fétide n'a le pouvoir de propager la peste, tant que les organismes qui constituent la vraie contagion n'ont pu se frayer accès jusqu'aux infusions.

La prédominance universelle de la matière germinale des bactéries dans l'eau a été démontrée, avec la dernière évidence, par les expériences du docteur Burdon Sanderson. Mais les germes dans l'eau se trouvent dans une condition bien différente de celle des germes dans l'air, relativement à leur promptitude à se développer. Dans l'eau, ils sont entièrement humides et prêts, sous l'influence de conditions favorables, à passer rapidement à l'état d'organismes complets. Dans l'air ils sont plus ou moins desséchés et demandent une période de préparation plus ou moins longue pour arriver au point de départ des germes de l'eau. La rapidité de développement dans une infusion infectée, soit par une imperceptible quantité de liquide renfermant des bactéries, soit par une goutte d'eau, est vraiment extraordinaire. Le 4 janvier, on trempa un fil de verre, presque aussi fin qu'un cheveu, dans une infusion nuageuse de turnep, et l'on n'introduisit que l'extrémité de ce fil dans une grande éprouvette contenant une infusion de mulet rouge. Douze heures après, le liquide, parfaitement diaphane, était devenu complétement nuageux. Une seconde éprouvette, contenant la même infusion, fut infectée avec une simple goutte d'eau distillée qui avait été fournie par MM. Hopkin et William; douze heures avaient suffi pour rendre nuageuse l'infusion ainsi traitée. Des expériences absolument identiques furent faites avec du hareng et donnèrent le même résultat. Dans cette saison de l'année il faut plusieurs jours d'exposition à l'air pour produire un effet

aussi grand. Le 31 décembre, on prépara une infusion concentrée de turnep en faisant digérer des tranches minces du végétal dans de l'eau distillée, à une température de 48.88° centigrades. L'infusion fut divisée en quatre grandes éprouvettes ; dans l'une on laissa le liquide sans le faire bouillir, dans une autre on le soumit à l'ébullition pendant cinq minutes, et, dans les deux qui restaient, l'infusion, une fois bouillie et refroidie, fut infectée avec une goutte d'infusion de bœuf contenant des bactéries. En vingt-quatre heures, le tube qui n'avait pas été soumis à l'ébullition et les deux qui avaient été infectés étaient nuageux, le premier était le plus trouble des trois. Dans ce cas, l'infusion de turnep était d'une limpidité remarquable après la digestion ; elle était, en effet, d'une qualité tout exceptionnelle, et son examen le plus minutieux au microscope n'avait pu y révéler tout d'abord la moindre trace de bactérie vivante ; il s'y trouvait donc des germes au repos qui, convenablement nourris, formèrent en un seul jour des bataillons innombrables de bactéries. Cinq jours n'avaient pas suffi pour produire un effet approximativement égal à celui-là dans le tube non bouilli, qui ne fut pas infecté, mais seulement exposé à l'air ordinaire du laboratoire.

On ne saurait donc mettre en doute que les germes dans l'air diffèrent beaucoup entre eux sous le rapport de leur état de préparation ou de disposition pour le développement. Quelques-uns sont jeunes, d'autres vieux ; quelques-uns sont secs, d'autres humides. Infectée par de tels germes, la même infusion demandera des temps plus ou moins longs pour développer la vie bactérienne. Cette remarque s'applique aux maladies épidémiques et explique les différents degrés de rapidité avec lesquels elles sévissent sur les divers membres d'une population. Chez certains, la période d'éclosion, si l'on peut l'appeler ainsi, est longue, chez d'autres elle est courte, et les différences dépendent des degrés différents de maturité et d'aptitude des éléments de la contagion.

En terminant, le professeur Tyndall témoigne sa satisfaction particulière à ses préparateurs pour le zèle, la patience, le jugement et l'invention qu'ils ont déployés dans les recherches délicates dont il vient d'entrenir l'assemblée.

A la suite du Mémoire de M. Tyndall, M. Pasteur a adressé la lettre suivante à l'illustre physicien :

« Permettez-moi de vous dire combien je suis charmé que vous apportiez dans la question de la génération spontanée la grande autorité de votre esprit philosophique (1) et de votre rigueur expérimentale. C'est tout à la fois un honneur pour mes recherches et une vive satisfaction personnelle que les conclusions auxquelles vous êtes arrivé s'accordent si bien avec celles de mes propres travaux, malgré la différence des méthodes que nous avons suivies. Le tour piquant que vous avez su donner à vos expériences les fera pénétrer plus avant que les miennes dans l'esprit de tout lecteur que n'égarent pas les idées *à priori*.

Votre dévoué,

L. PASTEUR. »

Paris, 8 février 1876.

(Traduit du journal anglais : *Nature.*)

REVUE DE MÉMOIRES ALLEMANDS

Par FRÉDÉRIC REVERDIN

Sur les acides phosphoriques phénylés.

Par MM. O. WALLACH et TH. HEYMER.

Un des auteurs a déjà démontré par une série de recherches que le pentachlorure de phos-

(1) L'*esprit philosophique de M. Tyndall* a fait mettre l'abbé Moigno à l'index par la Cour de Rome pour avoir publié l'année dernière son discours « sur l'évolution historique des idées scientifiques, » malgré les attaques furibondes dont il l'avait cependant accompagné. Il est probable que ce Mémoire n'aura pas le même sort, et que la science, qui ne connaît que la vérité, sera bien reçue cette fois des cléricaux. Dr Q.

phore ne devait pas être regardé comme un déshydratant dans le sens habituel du mot. C'est afin de trouver de nouvelles preuves en faveur de cette opinion que les auteurs ont étudié l'action du pentachlorure de phosphore sur un mélange d'acide phénique et d'aniline.

On pouvait supposer que la réaction se passerait de la manière suivante :

$$C^6H^5.OH + C^6H^5.NH^2 + PCl^5 = \left\{\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ H \end{matrix}\right\} N + PO.Cl^3 + 2HCl$$

mais il paraissait plus probable encore que la réaction se passerait de telle manière qu'on obtiendrait simultanément les produits de la réaction du pentachlorure de phosphore sur le phénol et sur l'aniline, soit $PO(OC^6H^5)^3$ et $PO(NHC^6H^5)^3$.

Enfin, on pouvait encore supposer que l'action du pentachlorure de phosphore, attaquant en même temps le phénol et l'aniline, donnerait un dérivé phénylique de l'acide phosphaminique :

$$PO\left\{\begin{matrix} -NH^2 \\ -OH \\ -OH \end{matrix}\right.$$

C'est en réalité cette dernière hypothèse qui se trouve vérifiée par l'expérience; la réaction se passe d'après l'équation suivante :

$$3C^6H^5.OH + NH^2C^6H^5 + PCl^5 = PO\left\{\begin{matrix} -NH.C^6H^5 \\ -O.C^6H^5 \\ -O.C^6H^5 \end{matrix}\right\} + C^6H^5Cl + 4HCl$$

Lorsqu'on fait agir parties égales de phénol et d'aniline sur la quantité voulue de pentachlorure de phosphore, la réaction est très-vive et donne comme produit final une substance semi-solide. Cette substance, lavée avec de l'eau pour enlever le chlorhydrate d'aniline formé, puis agitée avec de la soude caustique et de l'acide chlorhydrique, finit par se solidifier. On la fait cristalliser dans l'alcool et on obtient des tables hexagonales qui fondent à 127-129 degrés.

L'analyse a montré que ce composé était l'éther diphénylique de l'acide phosphanilique. Cet éther est neutre, facilement soluble dans l'alcool et l'éther; il se décompose par la distillation en aniline et phénol. Outre ce composé, le produit de la réaction paraît contenir comme produit secondaire un éther acide de l'acide phosphanilique.

Lorsqu'on fait agir de l'oxychlorure de phosphore sur un mélange d'aniline et de phéno cristallisé, les produits de la réaction ne sont pas les mêmes que dans le cas précédent. On obtient alors un sel d'aniline de l'acide diphénylphosphorique correspondant à la formule :

$$PO^4NC^{18}H^{18} = PO\left\{\begin{matrix} -O.C^6H^5 \\ -O.C^6H^5 \\ -OH.NH^2.C^6H^5 \end{matrix}\right.$$

La différence entre ces deux réactions peut provenir de ce que, dans la première, le pentachlorure de phosphore agissant sur le phénol lui enlève toute son eau en se transformant en oxychlorure de phosphore, lequel agit alors sur une substance complétement sèche, tandis que, dans la seconde réaction, le phénol employé contenait de l'eau. La première réaction pourrait donc aussi être exprimée par l'équation suivante :

$$2C^6H^5.OH + NH^2C^6H^5 + POCl^3 = PO\left\{\begin{matrix} -NH.C^6H^5 \\ -O.C^6H^5 \\ -O.C^6H^5 \end{matrix}\right\} + 3HCl$$

On peut encore ranger dans le groupe des dérivés de l'acide phosphaminique les combinaisons que l'un des auteurs a obtenu par l'action du pentachlorure de phosphore sur les acides amides. Tels sont les produits de la réaction du PCl^5 sur l'examéthane et la trichloracétamide :

$$PO\left\{\begin{matrix} NH(CCl^2.CO^2.C^2H^5) \\ Cl^2 \end{matrix}\right.$$

et

$$PO\left\{\begin{matrix} N = CClCCl^3 \\ Cl^2 \end{matrix}\right.$$

qu'on peut comparer avec la phosphyldichloramide :

$$PO\begin{cases} NH^2 \\ Cl^2 \end{cases}$$

Les solutions aqueuses de ces deux combinaisons doivent évidemment contenir des acides se rapportant au type de l'acide phosphaminique :

$$PO\begin{cases} -NH^2 \\ -OH \\ -OH \end{cases}$$

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 1235 et suiv.)

Sur l'oxydation de quelques substances azotées.

Par MM. O. Wallach et L. Claisen.

Les auteurs ont entrepris l'oxydation d'un certain nombre de substances azotées en commençant par les plus simples, dans le but d'en déduire une méthode propre à déterminer la constitution de ces combinaisons.

Ils ont employé comme oxydant le permanganate de potassium.

L'*éthylamine* a déjà été oxydée par Carstanjen, qui obtint ainsi de l'aldéhyde ; les auteurs ont constaté le même résultat.

La *triméthylamine* fut également soumise à l'oxydation par le même auteur, qui observa dans ce cas la formation de l'aldéhyde propylique ou d'une combinaison isomérique. Carstanjen avait opéré avec de la triméthylamine provenant de la saumure de harengs. Or, nos connaissances actuelles nous font rejeter *a priori* la possibilité de produire l'aldéhyde propylique par oxydation de la triméthylamine ; l'aldéhyde obtenue par Carstanjen doit provenir d'une petite quantité de propylamine contenue dans la saumure de harengs.

En oxydant la triméthylamine, les auteurs ont obtenu un carbonate et un formiate.

La *triéthylamine*, préparée au moyen de l'iodure de tétréthylammonium, ajoutée goutte à goutte en solution aqueuse dans une solution de permanganate de potasse, a donné de l'acétate.

Les amines de la série grasse se transforment donc par l'oxydation au moyen du permanganate de potasse, de telle manière que les restes d'hydrocarbures, liés à l'azote, s'oxydent en aldéhydes ou en acides renfermant la même quantité de carbone ; une oxydation plus avancée les transforme en acide carbonique.

Restait encore à examiner l'oxydation d'une amine dans laquelle 1 atome d'hydrogène est remplacé par un hydrocarbure de la série du benzol. Les auteurs ont choisi pour leur étude la diméthylaniline.

10 grammes de diméthylaniline, additionnés de 50 centimètres cubes d'eau, furent introduits dans un ballon ; on y ajouta peu à peu une dissolution de 40 parties MnO^4K dans 700 centimètres cubes d'eau. La réaction est rapide ; chaque goutte de la solution de caméléon est instantanément décolorée. Le produit de la réaction se compose de carbonate et d'acide oxalique. Les restes méthyliques de la diméthylamine sont transformés en acide carbonique, tandis que le reste phénylique passe à l'état d'acide oxalique.

L'aniline a été soumise au même traitement. Glaser a déjà travaillé sur ce sujet et obtint par une oxydation ménagée de l'azobenzol.

$$2C^6H^5NH^2 + 2O + 2H^2O + (C^6H^5N)_2$$

En opérant dans les mêmes conditions qu'avec la diméthylaniline, les auteurs obtinrent également de l'acide carbonique et de l'acide oxalique.

La formation de l'acide oxalique par l'oxydation des substances aromatiques a déjà été signalée par Follens. Les auteurs ont été étonnés de voir la facilité avec laquelle a lieu l'oxydation telle qu'ils l'ont étudiée et qui prouve que chaque 2 atomes de carbone du noyau benzolique sont unis entre eux d'une manière intime.

Lorsqu'on oxyde l'aniline avec du permanganate de potasse solide, la réaction est très-vive; on remarque une odeur prononcée de pseudonitrile, il y a souvent explosion et l'aniline s'enflamme.

Cette réaction peut être appliquée pour déterminer la constitution d'une ammoniaque substituée, ce qui est difficile dans beaucoup de cas. La butylamine donnera de l'acide butyrique, la méthylpropylamine de l'acide propionique et de l'acide formique (ou carbonique), la diétylamine de l'acide acétique, etc. On doit seulement veiller à ce que l'oxydation ne soit pas trop énergique.

Les auteurs ont enfin étudié l'oxydation d'un nitrile ordinaire, de l'acétonitrile. Ils ont obtenu de l'acide acétique et un peu d'acide carbonique. L'oxydation, dans ce cas, a donc également lieu avec élimination d'azote.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 1239 et suiv.)

Sur l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'acide sulfobenzolique et sur un nouvel acide bisulfobenzolique.

Par MM. L. Barth et Senhofer.

Les auteurs ont préparé l'acide bisulfobenzolique d'après la méthode de MM. Buckton et Hofmann, c'est-à-dire en chauffant pendant deux heures l'acide monosulfurique avec un volume égal d'acide sulfurique fumant, puis évaporant le mélange jusqu'au volume de la quantité primitive d'acide monosulfurique. On dissout le produit de la réaction dans l'eau, on sature avec de la chaux et on filtre; la solution filtrée est neutralisée avec du carbonate acide de potasse, puis avec du carbonate neutre.

En évaporant la solution du sel de potasse, on obtient de petits cristaux qui sont recueillis sur un filtre; les eaux-mères donnent par l'évaporation des cristaux semblables; les eaux-mères de la quatrième ou cinquième cristallisation sont enfin évaporées à siccité. Les premiers cristaux purifiés au moyen du charbon animal et soumis à plusieurs cristallisations donnent un sel pur et bien cristallisé sous forme de prismes. Ce sel donne, par la fusion avec la potasse caustique, à peu près la quantité théorique de résorcine; distillé avec du cyanure de potassium, il donne un produit solide, fondant à 158-160 degrés et se transformant par l'ébullition avec la potasse alcoolique en acide isophtalique. Garrik ayant obtenu avec le sel préparé par la même méthode de l'acide téréphtalique, les auteurs ont fait les recherches suivantes pour expliquer d'où pouvait provenir cette différence.

Préparation de l'acide métabenzoldisufurique. — Cet acide s'obtient en chauffant pendant environ une heure de l'acide monosulfobenzolique avec un volume égal d'acide sulfurique fumant, jusqu'à ce qu'il commence à se dégager des vapeurs blanches. Le produit de la réaction est une masse brune, dégageant fort peu d'acide sulfureux et se dissolvant complétement dans l'eau avec une couleur brune.

On purifie le produit de la réaction en le traitant en sel de plomb, puis en sel de potasse facilement cristallisable. Ce dernier, décomposé par l'acide sulfurique, donne l'acide benzoldisulfurique qu'on évapore jusqu'à consistance sirupeuse; le résidu est repris par de l'alcool absolu, on filtre, on ajoute à la solution filtrée un volume égal d'éther, on filtre de nouveau, on ajoute de l'eau et on distille l'alcool et l'éther. On concentre la solution aqueuse sur l'acide sulfurique, puis on la fait bouillir avec du carbonate de plomb pour enlever l'excès d'acide sulfurique qui pouvait s'y trouver, on décompose le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré, on filtre, et, au bout de quelques jours, on obtient des dépôts cristallins d'acide benzoldisulfurique.

L'acide libre est très-déliquescent; il retient encore, à 100 degrés, 2 molécules $^1/_2$ d'eau.

L'analyse a donné le résultat suivant :

	Calculé pour $C^6H^4(HSO^3)^2 + 2\,^1/_2\,H^2O$.	Trouvé.
C	= 25.44	25.69
H	= 3.88	3.73
S	= 22.62	22.46

Lorsqu'on sèche cet acide à 135 degrés, il perd 2 molécules d'eau.

Les auteurs ont préparé et décrivent les sels de potasse, de baryte, de cuivre, de plomb, de chaux, de zinc et d'argent. Tous ces sels sont très-solubles dans l'eau et cristallisent, sauf le dernier, avec de l'eau de cristallisation.

Métadicyanure de benzol. — Lorsqu'on chauffe l'acide qui vient d'être décrit avec une quantité égale de cyanure de potassium, il passe à la distillation un corps cristallisé et possédant une faible odeur d'amandes amères.

Ce composé, qu'on peut purifier facilement par sublimation, fond à 160-161 degrés; il se distingue du paradicyanure de benzol par le fait que ce dernier peut être sublimé en aiguilles très-longues, tandis que la combinaison méta ne forme que de fort petits cristaux.

Le métadicyanure de benzol est peu soluble dans l'eau bouillante, un peu plus dans l'alcool ; il possède la formule $C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CN. \\ CN \end{matrix} \right.$

Lorsqu'on fait bouillir ce composé avec une solution aqueuse ou alcoolique de potasse caustique, il se dégage de l'ammoniaque et les acides précipitent de la solution des flocons blancs qui possèdent tous les caractères de l'acide isophtalique.

Si l'on emploie pour faire cette réaction l'acide bisulfobenzolique préparé par la méthode de MM. Buckton et Hofmann, et provenant des dernières eaux-mères, on obtient des quantités appréciables d'acide térephtalique, ce qui prouve que l'acide employé contient de l'acide parabenzoldisulfurique.

L'acide parabenzoldisulfurique s'obtient surtout lorsqu'on chauffe le contenu de la cornue jusqu'à ce que la masse devienne complétement noire et qu'il se dégage de l'acide sulfureux en grande quantité; mais, même dans ce cas, on peut déceler encore dans le produit de la réaction la combinaison méta.

On peut dire d'une manière générale qu'en chauffant peu longtemps, on obtient surtout de l'acide méta, et, en chauffant longtemps, de l'acide para, mais que les deux isomères se forment simultanément dans les deux cas.

L'odeur d'amandes amères qui accompagne la formation des dicyanures de benzol provient de petites quantités de monocyanure de benzol; les auteurs n'ont pas pu prouver jusqu'à présent si celui-ci était dû à la présence de l'acide monobenzolsulfurique non transformé ou provenant d'une substitution de HSO^3 par H.

Comme les auteurs l'ont déjà fait remarquer dans une précédente notice, les acides bisulfobenzoliques donnent tous deux, par la fusion avec la potasse caustique, de la résorcine. Ceci prouve que les fusions par la potasse peuvent déterminer un échange intra-moléculaire, comme on en a signalé plusieurs dans ces dernières années.

En modifiant le procédé de fusion, les auteurs n'ont pas pu obtenir avec l'acide parabisulfobenzolique de l'hydroquinone; mais lorsqu'on chauffe cet acide pendant un quart d'heure seulement et à 170-180 degrés, il se forme de l'acide phénolmonosulfurique. Cet acide est intéressant en ce sens qu'il doit donner par la fusion avec la potasse de la résorcine, et qu'il constitue probablement le troisième acide phénolsulfurique, lequel n'a pas encore été décrit. Les auteurs se proposent de continuer cette étude.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 1477 et suiv.)

Nouveaux dérivés de la naphtaline.

Par M. C. Senhofer.

Lorsqu'on dissout la naphtaline dans l'acide sulfurique et qu'on chauffe cette solution pendant trois à quatre heures à 260 degrés dans un tube fermé, après y avoir ajouté de l'acide phosphorique anhydre, il se forme une masse brune dégageant de l'acide sulfureux semi-liquide et soluble dans l'eau. On fait bouillir le produit de la réaction pour chasser l'acide sulfureux, on sature avec du carbonate de baryte, on filtre et on évapore. Il se déposa bientôt

des cristaux qui furent purifiés, puis soumis à l'analyse. Ils correspondent à la formule du sel de baryte de l'acide tétrasulfonaphtalique :

$$C^{10}H^{4}\begin{cases}\left.\begin{matrix}SO^{3}\\SO^{3}\end{matrix}\right\}Ba\\\left.\begin{matrix}SO^{3}\\SO^{3}\end{matrix}\right\}Ba\end{cases}$$

Le sel de potasse donne par la fusion avec un excès de potasse caustique un composé cristallisé qui doit être un nouveau phénol de la naphtaline. Il donne également par la distillation avec du cyanure de potassium une substance cristalline.

L'acide tétrasulfonaphtalique est intéressant, car c'est l'acide sulfoconjugué de la naphtaline le plus élevé dans cette série qui soit aujourd'hui connu. En outre, on obtiendra avec cet acide de nouveaux dérivés hydroxylés et cyanures que l'auteur a l'intention d'étudier.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 1486 et suiv.)

ÉTUDE HISTORIQUE ET CHIMIQUE

POUR SERVIR A

L'HISTOIRE DE LA FABRICATION DU ROUGE TURC OU D'ANDRINOPLE

ET A LA THÉORIE DE CETTE TEINTURE (1)

Par Théodore Chateau

Chimiste, membre correspondant des Sociétés industrielles de Mulhouse, d'Amiens, d'émulation de la Seine-Inférieure, des sciences de Lille, etc.

§ XIII

Deuxième section.

Les procédés que nous venons de décrire sont d'une longueur désespérante pour nous Européens (leur durée est d'environ trois mois), et exigent cette patience à toute épreuve et cette opiniâtreté qui caractérisent le peuple indien. — L'on a même peine à concevoir qu'un ouvrage qui demande un travail si prodigieux, soit donné au prix auquel se vendent en Europe les étoffes peintes et teintes de l'Inde.

Mais quelle est l'origine de ces procédés pratiqués dans les Indes occidentales? Prirent-ils naissance dans cette partie de l'extrême Orient, ou viennent-ils de la Chine et des Indes orientales? Nous n'avons malheureusement aucun renseignement qui puisse nous permettre de résoudre d'une manière précise cette question historique (2).

---

(1) Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, année 1876, janvier p. 7, et février, p. 152.

(2) Rappelons que le *cotonnier* ou *arbre à coton (Gossypium)* paraît avoir été cultivé aux Indes Orientales de toute antiquité. Les Égyptiens, les Assyriens et les divers peuples qui avoisinaient la presqu'île indienne ne connaissaient pas encore le coton à l'époque d'Hérodote, c'est-à-dire au Ve siècle avant notre ère. Cette matière textile ne commença même que cent cinquante à deux cents ans plus tard à pénétrer dans tous les pays situés à l'occident de l'Indus, ainsi que dans la vallée du Nil. Au IIe siècle de notre ère, le cotonnier était l'objet d'une grande culture à l'entrée du golfe Persique, en Arabie et dans la Haute-Égypte. A cette époque éloignée, le commerce des cotonnades était entre les mains des Arabes, qui allaient les chercher à Barigatza, aujourd'hui Barotch, au nord de Bombay, et les apportaient au port d'Adulé, la moderne Ardiko, sur la mer Rouge. De cette dernière ville, ces tissus de coton, parmi lesquels il y en avait certainement de teints, se répandaient en Égypte, d'où ils pouvaient pénétrer en Grèce et en Italie. Au VIIIe siècle, les Arabes introduisirent la fabrication de cotonnades dans l'Afrique du Nord et dans les provinces méridionales de l'Espagne, où les premières fabriques furent établies à Séville, à Cordoue et à Grenade. Ce fut au XIVe siècle que le travail du coton pénétra, par les Turcs, dans la Macédoine et l'Albanie, et, à la même époque, qu'il s'introduisit en Italie, où il se concentra à Venise et à Milan. Lors de la découverte du nouveau monde, les Espa-

D'autre part, comment ces procédés pénètrèrent-ils dans le Levant? Des Indes, gagnèrent-ils lentement le Levant de proche en proche, ou sont-ils, comme c'est probable, la conséquence naturelle des expéditions d'Alexandre dans les Indes, suivies des longues guerres des Perses et des Grecs, ce qui donnerait une origine très-éloignée aux établissements de la Macédoine et de la Thessalie?

Ou bien, s'il était démontré que l'introduction de ces procédés indiens n'a pas une origine aussi ancienne, ce passage aurait-il eu lieu avec le mahométisme, par l'Indoustan, le Béloutchistan, le golfe Persique et l'Arabie, en suivant l'introduction de la culture du cotonnier? Ou par le catholicisme et les missionnaires chrétiens, bien antérieurement aux correspondances citées précédemment?

Qu'on nous permette aussi d'indiquer deux autres éléments très-naturels d'introduction : les caravanes, autrefois seul mode de communication et d'échange de peuple à peuple d'un même continent, — surtout des peuples asiatiques; — les villes, où, de temps immémorial, se tiennent ou des pèlerinages, ou des foires, ou des marchés cosmopolites, lieux de réunion, à des époques fixes, de marchands de tous les points du globe, par exemple, pour le cas qui nous occupe, la Mecque, Jérusalem, Smyrne, Bagdad (1), Astrakhan (2), Tachhend (3), etc. (comme l'était autrefois la foire de Beaucaire, dans le midi de la France, et celle de Saint-Denis, près Paris; comme l'est encore aujourd'hui la fameuse foire russe de Nijni-Novgorod, qui attire chaque année nombre de marchands de tous les points de l'Asie).

Enfin, faisons observer qu'il faut aussi tenir compte de l'histoire de la garance elle-même, de l'antiquité de sa culture, car elle était connue des Grecs et des Romains; qu'elle était cultivée dans la Gaule méridionale, au temps de Strabon (4); qu'au VII^e^ siècle, on en vendait à la foire de Saint-Denis, près Paris, où des teinturiers en laine existaient en grand nombre; qu'au moyen âge, elle était cultivée dans la Basse-Normandie, surtout aux environs de Caen, et que, pendant cette période agitée, les *écarlates de Caen*, concurremment avec celles d'Ypres, c'est-à-dire des draps et des étoffes de laine teints en rouge par la garance, jouissaient d'une grande réputation, même à l'étranger, puisque ces écarlates étaient portées par les dames italiennes; qu'en 1671-72, Colbert (5) rédigeait pour les teinturiers français des instructions sur la culture et l'emploi de la garance, dans le but patriotique de chercher à affranchir la France du tribut inopportun qu'elle payait à la Hollande; que, après un siècle

---

gnols trouvèrent les tissus de coton généralement employés à Cuba, au Mexique, au Pérou, au Brésil, où leur usage était immémorial. Il est aussi certain que les indigènes de l'Afrique centrale, de la Guinée et de la Sénégambie, fabriquaient les tissus de coton et même les teignaient bien avant 1590.

Rappelons enfin que plusieurs des tissus à base de coton portent des noms qui rappellent leur origine orientale. Ainsi la *mousseline* doit le sien à la ville de Mossoul, sur le Tigre, d'où le commerce européen l'a tirée pendant longtemps; le *calicot*, au port de Calicut, sur la côte de Malabar, où les navires d'Europe allaient s'approvisionner après la découverte du cap de Bonne-Espérance; le *madapolam*, à la ville de ce nom, près de Madras; enfin la *perkale*, à un mot de la langue tamoule (idiome indien) qui veut dire *toile fine*. Quant au mot *coton* lui-même, il paraît n'être que le nom abrégé de la ville de Cottonava, une des places maritimes de la côte de Malabar avec lesquelles les Arabes du moyen-âge entretenaient des relations commerciales les plus actives. (W. Maigne.) — (Voir les notes 1 et 2 du début de ce Mémoire, janvier, p. 7.)

(1) *Bagdad*, comme Smyrne, est un des plus vastes entrepôts des marchandises de l'Inde, de la Perse et de la Turquie.

(2) *Astrakhan*, Russie d'Europe; au XV^e^ siècle, c'était une ville indépendante. — « C'est au printemps qu'il faut voir Astrakhan, lorsque viennent toutes les caravanes de l'Inde ou de la Chine..... » (*Le Tour du monde*, t. I, p. 114, Moynet.)

(3) *Tachhend*, ville de négoce de l'Asie centrale. — Nouvelle possession russe. C'est le point de croisement des principales routes de l'Asie centrale.

(4) *Strabon*, célèbre géographe grec, de l'antiquité, né à Amasea (ou Amasée), en Cappadoce (Anatolie), soixante ans avant Jésus-Christ. — Strabon parcourut la plus grande partie du monde pour s'instruire et recueillir des notions exactes sur les divers pays.

(5) *Colbert* (Jean-Baptiste), ministre et secrétaire d'État, contrôleur général des finances sous Louis XIV; né à Reims en 1619, mort en 1683.

de distance, en 1750, un rouennais, Dambourney (1), entreprenait de réaliser le vœu de Colbert, et amenait l'État, en 1756, à rendre un arrêt par lequel la culture de la garance était officiellement protégée pendant vingt années; qu'en 1762, Bertin, secrétaire d'État, animé des mêmes intentions que Colbert, faisait venir de Smyrne beaucoup de graines de garance, et, sans aucun doute, comme son illustre prédécesseur, se procurait dans le Levant des renseignements précieux sur la teinture des cotons; qu'on n'oublie pas que l'Arménien Johann Althen, appelé en France par ce même Bertin (2), y vint en 1746 ou 1747, et que cet homme à qui le comtat d'Avignon doit sa prospérité, avait passé une partie de sa vie dans l'Anatolie (3), où la culture de la garance et son emploi dans la teinture du coton se faisaient pour ainsi dire sous ses yeux; il semble même que, par reconnaissance, Althen dut donner des indications précieuses sur ce mode de teinture.

Dans un travail spécial (4) sur l'historique de la garance, nous avons développé avec détails l'histoire de cette plante si remarquable, et nous espérons que nos premières études historiques, unies à celles qui font l'objet du présent Mémoire, jetteront quelques clartés sur les origines si obscures du rouge turc, et pourront être de quelque utilité à de plus heureux que nous, pour la recherche de la vérité.

Quoi qu'il en soit, par leur passage en Orient, les procédés indiens furent modifiés, la durée des opérations diminua beaucoup, sans pour cela atteindre à celle des opérations tinctoriales actuelles du rouge turc.

Examinons maintenant les procédés de teinture en rouge des Orientaux, d'après des relations exactes communiquées en France par des voyageurs qui ont vu pratiquer ces procédés dans les fabriques mêmes d'Orient.

§ XIV

PROCÉDÉS ORIENTAUX, OU GRECS, OU LEVANTINS

Manière employée dans l'Orient pour teindre le coton en rouge (extrait des derniers voyages du professeur russe Pallas).

Le professeur Pallas (5) a profité de son séjour à Astrakhan pour « prendre de nouvelles informations sur les procédés de teinture du beau rouge d'Andrinople. Un de ses amis, qui avait placé des fonds dans une fabrique de ce genre (6), lui a communiqué sur cet objet des détails les plus exacts. Je vais les rapporter pour servir de supplément à la description que cet auteur en a donnée dans le *Journal de Pétersbourg*, année 1776, la première qui ait paru sur les manipulations de cet art, jusqu'alors tenues secrètes. »

« On fait subir, le samedi, quelques préparations préliminaires au coton filé; on le plonge alors, pour la première fois, dans de la *graisse de poisson*, que l'on fait mousser avec une dissolution de soude : on le laisse entassé dans ce bain, où il s'échauffe sensiblement jusqu'au lundi; ce jour-là le coton est lavé, séché, replongé dans cette émulsion grasse, puis suspendu

---

(1) *Dambourney*, né à Rouen le 10 mai 1722, était négociant; mais son goût pour l'agriculture et l'industrie l'entraina dans une série de travaux remarquables sur la chimie agricole. Mort le 2 juin 1795. (Consulter sa biographie par M. Girardin, *Revue de Rouen et de Normandie*, octobre 1837.)

(2) *Bertin* (Henri-Léonard-Jean-Baptiste), contrôleur général des finances. — Né en 1719 dans le Périgord, mort en 1792. — On lui doit une des plus importantes publications de l'époque, celle des *Mémoires* du Père Amyot sur les Chinois, et l'établissement de nombreuse Sociétés d'agriculture en France. — Il était membre honoraire de l'Académie des sciences.

(3) *Anatolie* ou, à tort, *Natolie* (d'un mot grec qui veut dire *Levant*). — Pachalik de la Turquie d'Asie, formée de la portion occidentale de l'ancienne Asie-Mineure. Trois de ses côtés sont maritimes, sa frontière seule est continentale. En turc : *Anadoli*).

(4) Publié par le journal l'*Invention*, août et septembre 1864, sous le titre de : *Histoire de la garance et de ses dérivés; partie historique* (extrait d'un ouvrage inédit sur la garance, sa culture, sa fabrication et ses produits).

(5) *Pallas* (Pierre-Simon), célèbre voyageur et naturaliste allemand, né à Berlin en 1741, mort en 1811.

(6) Probablement en Arménie.

à l'air, si la pluie n'y met pas obstacle. La même opération est répétée le mardi pour la troisième fois; les quatre jours suivants, on le lessive autant de fois dans une dissolution pure et simple de soude.

« On lui donne ensuite la première teinte de vert-olive avec des feuilles de *fustet* (1) (*Rhus cotinus*). On fait bouillir dans de grandes chaudières qui peuvent contenir de 40 à 45 *eimers* (2) d'eau, trois *pouds* (99 livres) de ces feuilles, pour teindre 10 *pouds* (330 livres) de coton, ce qui revient à 15 livres par *poud* de fil de coton. On passe la décoction par des tamis et puis on la remet dans les chaudières, après les avoir bien nettoyées; on y fait dissoudre un *poud* (33 livres) d'*alun* : on plonge ensuite dans ce bain bouillant le coton placé par échevaux dans de petits pots ou des soucoupes; on le suspend pour le faire sécher, on le relave, et puis on le fait ressécher; le coton est alors suffisamment préparé pour la teinture en rouge.

« Pour préparer ce bain, on prend 1 *poud* (33 livres) de *racines de garance* moulues, par *poud* de coton, ou même un peu moins, quand elle est de la meilleure qualité; on la pétrit dans un demi-*eimer* (7 pintes) de sang, avec lequel on la fait bien bouillir dans chaque chaudière; on plonge alors le coton dans la couleur cuite, dont on entretient l'ébullition.

« Lorsque le coton est bien pénétré de parties colorantes, on le fait sécher; on le met ensuite dans des pots remplis de lessive légèrement alcaline, sous laquelle il reste plongé, et que l'on fait aussi légèrement bouillir; la liqueur qui s'échappe par une rigole est continuellement remplacée par une nouvelle dissolution de soude.

« On fait enfin dégorger et sécher le fil de coton, qui se trouve alors parfaitement teint. Cette série d'opérations dure communément vingt et un jours. On dit que les Turcs, pour donner au coton une couleur plus éclatante et plus de poids, finissent par le plonger de nouveau dans une émulsion d'huile, et le laissent sécher sous la presse; ils font d'ailleurs usage d'*huile d'olive*, au lieu de graisse de poisson. En général, toute huile ou graisse fluide, qui mousse parfaitement avec la dissolution de soude, est également propre à cette teinture.

« Le prix des matières de cette riche couleur varie suivant les frais de transport ou les circonstances. L'établissement et l'entretien d'une pareille fabrique exigent de gros capitaux. La garance, que l'on tire de la Perse ou des environs de Terck (3), et dont on choisit de préférence les petites racines, revient, moulue, de 11 à 12 *roubles* (55 à 60 francs) le *poud* (33 livres), suivant la qualité; on compte 1 *poud* de garance par *poud* de coton filé. Les feuilles de fustet, que l'on reçoit de *Kislar* (4), grossièrement broyées avec leurs tiges, dans des sacs de

---

(1) *Feuilles de Fustet* (*Rhus cotinus*, Linnée; famille des Térébenthacées, ou des Anacardiacées); appelé aussi *sumac de Venise*, *arbre à perruques*, *Fustel-jeune*, *Fustic*, *bois jaune de Hongrie* ou du *Tyrol*. — Les feuilles sont employées ici comme matière astringente, à l'instar des feuilles de sumac. — Le bois de Fustet est employé comme bois colorant jaune.

(2) 550 à 618 pintes. — Cette mesure doit plutôt s'écrire *Ileemer* ou *Heimer*, de l'allemand *eimer* (seau de bois). Mesure de liquide en Allemagne, russifiée sous le nom d'*eimer*.

(3) *Terck*, probablement *Terek*. — Pallas veut sans doute parler du fleuve Terek qui arrose *Kizliar* avant de se jeter dans la mer Caspienne, car ni les cartes ni les dictionnaires géographiques n'indiquent de localités portant les noms de Terck ou de Terek.

(4) *Kislar*, probablement *Kizliar*, ou *Kisliar*, ou *Kislair*, ville demi-russe, demi tartare de la Russie méridionale; gouvernement du Caucase, près de l'embouchure du Terek, fleuve de la Russie d'Europe, qui se jette par plusieurs bras dans la mer Caspienne. La culture, en général, est faite avec soin à Kisliar, par les Arméniens. — Faut-il en conclure que la garance fait partie de cette culture; ou bien Kisliar n'était-il pas, à l'époque des voyages de Pallas, un lieu d'entrepôt de cette racine, des feuilles de Fustet, de la soude, etc., où les teinturiers turcs s'approvisionnaient?

De nos jours les fabriques russes tirent leur garance commune de *Kislair* et de *Jeksaiesk*.

Ou bien Pallas a-t-il voulu parler :

D'*Ak-Hissar*, ville de la Turquie d'Asie, Sandjak de Saroukhan, sur le Kodos, à 100 kilomètres nord-est de Smyrne? Les étoffes de coton de cette ville sont encore très-renommées.

Ou d'*Ak-Hissar*, ville de la Turquie d'Europe, dans la Haute-Albanie, chef-lieu du Sandjak du même nom; ertile?

jonc, coûtent 80 à 100 *copecs* ou un *rouble* (5 francs) le *poud*. Le coton ne prendrait, dans un bain de garance, qu'une teinte rouge-pâle très-fugitive, si l'on n'avait pas le soin de le faire bouillir auparavant avec les feuilles de fustet, ou bien avec de la noix de galle, que l'on employait autrefois. Il faut 15 livres de fustet par *poud* de coton. On tire aussi de Kislar la bonne soude *Kalakar*, dont le prix varie de 30 à 100 *copecs* (1 fr. 50 à 5 francs) par *poud;* la meilleure, sèche et dure comme de la pierre, ne coûte présentement que 30 *copecs* (1 fr. 50) ; le charbon se précipite lorsqu'on la fait dissoudre; on filtre et l'on décante, pour obtenir la dissolution parfaitement claire, puis on jette le résidu.

« Il entre communément 1 *poud* de soude dans une cuve de 40 *eimers* (550 pintes) d'eau.

« Le *poud* (1) de coton filé se paie 25 à 26 *roubles* (125 à 130 francs) au teinturier, qui doit remettre 5 ou 6 livres de plus par *poud*, pour compenser l'augmentation de poids que le coton acquiert en teinture.

« On consomme par *poud* de coton 4 livres d'alun, 15 livres de fustet, 58 livres de graisse de poisson, 1 *poud* de soude, et autant de garance.

« Deux chaudières, qui servent à faire bouillir sur le même fourneau les bains de fustet et de garance, peuvent suffire, avec quatre grands pots à soude, pour teindre dans une année 500 *pouds* (16,500 livres) de coton, quoi qu'on soit obligé de suspendre les travaux en hiver et dans les temps pluvieux.

§ XV

On trouve encore dans Pallas (*Journal de Pétersbourg*, année 1776) les procédés ci-dessous suivis par les Arméniens pour teindre en rouge turc.

« Les Arméniens teignent en rouge turc en faisant usage d'huile de certains poissons, qu'ils regardent comme préférable à toute autre dans cette opération, en raison de la propriété qu'elle possède de devenir laiteuse dès qu'on y mêle une solution alcaline Après plusieurs immersions dans le bain huileux et des dessiccations répétées, on passe l'étoffe dans un bain astringent, auquel on ajoute un peu d'alun; puis on la teint dans un bain de garance, auquel on ajoute du sang de veau; on la fait enfin digérer pendant vingt-quatre heures environ dans une solution de soude.

§ XVI

La communication suivante, traduite du turc par Van Straalen, donne des indications détaillées sur les *procédés de teinture des Orientaux.*

« 1° Pour teindre 35 *okes* (2) de coton filé (environ 50 kilogrammes), on prend 20 *okes* de *cendres* et 8 *okes* de *chaux vive;* on met ces deux substances dans un grand chaudron, avec de l'eau douce, et on fait bouillir jusqu'à ce qu'elles soient bien mêlées; ensuite on prend de petites jarres de terre vernissée, dans lesquelles on range les 35 *okes* de coton par lits, et sur chaque lit, qu'on couvre d'une toile, on jette de cette eau de cendres, l'eau surnage le coton qu'on laisse tremper ainsi pendant trois ou quatre heures.

Ou d'*Ak-Kissar*, village de la Turquie d'Asie, Sandjak d'Hamid, dans l'Anatolie, à 80 kilomètres nord-ouest de Smyrne ; coton, tisserands et teinturiers ?

Ou plutôt de *Kara-Hissar*, ou *Asioum*, ville importante de l'Anatolie, presque au centre de l'Asie mineure. Traversée par la route qui conduit de Smyrne en Arménie, en Géorgie, en Perse, et à tous les pays voisins de l'Euphrate. Les caravanes venant de Constantinople s'y donnent rendez-vous. La plupart des produits exportés des manufactures européennes et coloniales s'accumulent dans son enceinte avant d'aller se répandre à l'est et au midi de l'Asie ?

(1) *Poud*, poids russe qui équivaut à peu près à 20 kilogrammes.

(2) L'*oke* vaut 50 onces. — L'oke (s. f.). — Poids des îles Ioniennes valant 1k.224545. On distingue plusieurs espèces d'okes : celle de l'Empire ottoman, poids pour le détail, 1k.288098. — *Oke d'Égypte*, 1k.197311. — *Oke de Dalmatie*, 1k.339315. — *Oke de Hongrie*, 1k.275657.

« 2° On emploie un grand fourneau, dont le dessous est une chaudière, et le dessus un chapeau de jarre de terre vernissée. On tire le coton de sa première immersion, et on le jette tout mouillé, sans l'exprimer, dans ce fourneau, en y ajoutant environ 30 pintes d'eau, et on le fait bouillir pendant cinq à six heures, après quoi on le porte à la rivière et on l'y lave bien; ensuite on le passe dans des barreaux de bois en forme de chapelet, pour le faire sécher au soleil.

« 3° Le coton étant sec, on prend 4 *okes* de *fiente de mouton* et 4 *okes* d'*huile d'olives*; on jette ces matières dans une marmitte, on les broie bien ensemble, ensuite on y met l'eau nécessaire, et remuant bien le tout, on met le coton dans une jarre, où l'on verse cette préparation. Le coton étant bien trempé, on en exprime l'eau et on le fait sécher au soleil. Il faut conserver dans la jarre toute l'eau qui peut être restée.

« 4° Le coton étant sec après cette opération, on la recommence une deuxième fois dans la même eau et de la même manière, et une troisième, jusqu'à ce qu'il ait absorbé toute cette eau. Après chaque opération, le coton est séché au soleil.

« 5° Après cela, on prend 5 *okes* d'une sorte de soude appelée en turc *caja-tachi* qu'on met dans une jarre de terre vernissée, qui doit être enfoncée à moitié dans le sol (on doit avoir encore trois jarres dans la même disposition). On ajoute 4 *okes* d'huile d'olive, et, le tout étant bien mêlé, on y met l'eau nécessaire, et l'on remue avec une spatule de bois. Le coton étant dans des demi-jarres, on verse cette eau sur chaque lit de coton, afin qu'il s'imbibe mieux. Ayant donc jeté toute cette eau dans une demi-jarre contenant le coton, on l'y trempe de la même manière qui a été décrite aux articles 3 et 4; après que le coton s'est imbibé de toute cette eau, et qu'on l'a fait sécher au soleil, on le porte à la rivière, où on le lave; après quoi, on la fait sécher de nouveau.

« 6° Lorsque la *caja-tachi* est mêlée avec l'huile, l'eau doit devenir blanche, ce qui annonce que le mélange est parfait. Le coton étant sec, on prend 4 *okes* de *noix de galle*, que l'on concasse et qu'on met dans une chaudière avec une quantité suffisante d'eau, et on fait bouillir le tout pendant quatre à cinq heures, ensuite on étend le coton dans une ou deux demi-jarres, et l'on y jette cette eau toute bouillante; on laisse tremper tout un jour, ensuite on lave le coton à la rivière, après quoi on l'étend au soleil pour le faire sécher.

« 7° On met dans une chaudière 4 *okes* d'*alun de roche* avec l'eau nécessaire et on l'y fait bouillir pendant cinq heures; après quoi on jette cette eau toute bouillante sur le coton, qui doit être dans une ou deux demi-jarres, et on le laisse tremper du soir au matin; le lendemain on le lave de nouveau à la rivière, et on le fait sécher; puis on met 40 *okes* de *racines d'alizari*, qui a été moulue, mêlée avec 15 *okes* de *sang de mouton* et l'eau nécessaire.

« Ensuite on met dans chacune des marmites 17 *okes* $^1/_2$ de coton et on le fait bouillir pendant cinq à six heures; les marmites sont toujours fermées avec un couvercle en bois fait exprès, et on ne les découvre que pour en tirer de temps en temps quelques écheveaux de coton, afin d'observer s'il a pris la teinture, ce qu'on ne saurait connaître sans éprouver avec de la salive quelques fils de ces écheveaux. Tant que la teinture n'est point parfaite, il faut entretenir le feu et avoir bien soin que l'eau ne manque pas dans les marmites.

« 8° La teinture étant à point, on retire du feu les marmites, et on laisse le coton tremper usqu'à ce qu'il soit refroidi; ensuite on le porte à la rivière, et c'est alors qu'il convient de le mieux laver que jamais. Pendant que les uns sont à laver le coton, les autres préparent dans le fourneau dont il est question à l'article 2, une eau saumâtre avec la *caja-tachi*, et le coton étant rapporté de la rivière, bien lavé et sans être séché, ni même exprimé, on le jette dans ce fourneau et on l'y fait bouillir pendant sept à huit heures, après quoi on le retire, et on va le laver et le faire sécher pour la dernière fois.

« La teinture ainsi faite ne peut être endommagée par le suc de limon (jus de citron), ni par aucun autre acide. »

§ XVII

PROCÉDÉS EMPLOYÉS EN GRÈCE (D'APRÈS LE VOYAGEUR FÉLIX.)

En 1798, Chaptal, D'Arcet et Desmarets, le 16 thermidor an VII, firent un rapport (1) sur un *Mémoire du citoyen Félix*, faisant connaître les procédés employés en Grèce, pour teindre le coton en rouge des Indes.

Voici, *in-extenso*, le Mémoire du voyageur Félix.

« On pratique d'abord le décreusage du coton par le moyen de trois lessives : une de soude, l'autre de cendres et la troisième de chaux. On jette le coton dans un cuvier et on l'arrose avec les eaux des trois lessives, par proportions égales; puis on fait bouillir le coton dans l'eau pure, et on le lave dans l'eau courante.

« Le second bain qu'on donne au coton se compose de soude, de *crottin de brebis*, le tout délayé dans de l'eau. Pour faciliter le délaiement, on broie la soude et le crottin à l'aide d'un pilon. Les proportions que l'on suit, dans le mélange des ingrédients, sont de 1 *oque* (2) de crottin, de 6 *oques* de soude et de 40 *oques* d'eau. Quand le mélange est opéré, on passe à travers un tamis la liqueur qui en est exprimée; et, la versant dans un cuvier, on y verse aussi 6 *oques* d'huile d'olives, qu'on a soin de remuer jusqu'à ce que le tout soit devenu blanchâtre comme du lait. On arrose ensuite le coton avec cette eau, et quand les écheveaux en sont bien imbibés, on les tord, on les presse et on les fait sécher. Il faut réitérer trois et jusqu'à quatre fois le même bain, parce que c'est ce bain qui doit donner au coton l'homogénéité plus ou moins grande à la teinture. Chacun de ces bains se donne avec la même eau, et doit durer cinq à six heures. Il faut observer qu'on fait toujours sécher, au sortir du bain, le coton tel qu'il est, sans le laver; on ne doit le rincer qu'au dernier lavage. Le coton est alors aussi blanc que s'il avait été mis sur le pré.

« Le bain de crottin n'est point pratiqué dans nos teintureries. C'est une pratique particulière au Levant. On peut croire que le crottin n'est d'aucune utilité pour la fixité des couleurs. Mais on sait que cette sorte d'excrément contient une grande quantité d'alcali volatil tout développé, qui a la propriété de *roser* le rouge. Il est donc probable que c'est à cet ingrédient que les rouges du Levant doivent leur vivacité et leur éclat. Ce qu'il y a de certain, c'est qu'on apprête les maroquins du Levant avec de la fiente de chien, parce qu'on a trouvé cette fiente propre à exalter la teinture dè la laque.

Le bain de crottin est suivi de l'*engallage*.

« L'engallage se donne en plongeant le coton dans un bain tiède où l'on fait bouillir 5 *oques* de noix de Galle pulvérisée. Cette opération rend le coton plus propre à se saturer de couleurs, et donne à la teinture plus de corps et de solidité.

« Après l'engallage vient l'*alunage*, qui se répète deux fois à un intervalle de deux jours, et qui consiste à faire tremper le coton dans un bain d'eau où l'on a infusé 5 *oques* d'alun et 5 *oques* d'eau alcalisée par une lessive de soude. L'alunage doit se donner avec soin, parce que c'est cette opération qui combine le mieux avec le coton les parties colorantes, et qui les soustrait en partie à l'action destructive de l'air. Quand le deuxième alunage est terminé, on tord le coton, on l'exprime, et on le met dégorger dans un courant d'eau, après l'avoir renfermé dans un sac de toile claire.

« On procède ensuite à la teinture. Pour composer les couleurs, on met dans une chaudière 100 *oques* d'eau et 35 *oques* d'*alizari* (3) pulvérisé et 1 *oque* de *sang de bœuf* ou de *brebis*.

---

(1) *Annales de Chimie*, 1re série, t. XXXI, p. 195 et 214. — Voir plus loin la notice sur Chaptal.

D'Arcet (Jean-Pierre-Joseph), petit-fils de Rouelle; né à Paris le 31 août 1777, mort à Paris le 1er août 1845. Membre de l'Institut, comme son père; élève de son père et de Vauquelin,

Desmarets (Nicolas), né a Soulaine (Aube) en 1725, mort en 1815. Membre de l'Académie des sciences; inspecteur général et directeur des manufactures de France. Parent de Nicolas Desmarets, neveu de Colbert et ministre d'État sous Louis XIV.

(2) C'est *oke* et non *oque*. (Voir la note précédente.)

(3) L'*alizari* (grec ancien : *Erythrodanon*, qui donne le rouge ; grec moderne : *Lisari*, ou plutôt *Lizari*, par corruption de l'ancien mot *riza*, qui signifie *racine*. — A Smyrne : *Hazala* et *Alizari*. — En Turquie :

Le sang renforce la couleur; et, selon la nuance qu'on veut donner à la teinture, on en met une plus ou moins forte dose. On entretient sous la chaudière un feu bien nourri, mais point trop ardent; et, quand la liqueur fermente et commence à s'échauffer, on plonge les écheveaux peu à peu, pour que le feu ne les surprenne point. On les lie ensuite, avec des cordes, à des lisoirs, ou petites baguettes croisées à ce dessein sur la chaudière; et quant la liqueur bout bien et uniformément, on enlève les baguettes qui tenaient les écheveaux suspendus perpendiculairement, et on les laisse tomber dans la chaudière, où ils doivent rester jusqu'à ce que les deux tiers de l'eau soient consumés. Quand il ne reste plus qu'un tiers d'eau, on ôte le coton, et on le lave dans l'eau pure.

« On perfectionne ensuite la teinture par un bain d'eau alcalisée par la soude. Cette dernière manipulation est la plus difficile et la plus délicate, parce que c'est elle qui donne le ton à la couleur. On jette le coton dans ce nouveau bain, et on l'y fait bouillir à un feu continuel, jusqu'à ce que la couleur devienne telle qu'on la désire. Tout l'art consiste à saisir le *juste point.* Aussi l'ouvrier soigneux guette-t-il, avec une attention scrupuleuse, l'instant où il faut ôter le coton du feu, et il aime mieux brûler sa main que de manquer cet instant.

« Quand la couleur est trop faible, les Levantins savent la renforcer en augmentant la dose des colorants, et, quand ils veulent l'éclaircir et l'embellir, ils se servent de diverses racines du pays, et entre autres d'une racine nommée *sassari* (1).

§ XVIII

Terminons par le résumé des opérations du procédé employé en Thessalie pour teindre en rouge d'Andrinople.

Bain alcalin huileux; bain de fumier de mouton; tordage; séchage (ces quatre opérations sont répétées quatre fois de suite); engallage; deux alunages; teinture dans un bain de garance, auquel on a ajouté du sang; avivage dans un bain alcalin.

DEUXIÈME PARTIE

Première section.

PROCÉDÉS FRANÇAIS PRIMITIFS

Nous examinerons, dans cette deuxième partie de notre Mémoire, les divers *procédés français* de teinture en rouge d'Andrinople, depuis les plus anciens jusqu'à ceux employés de nos jours.

Aussi loin que, chronologiquement parlant, on peut remonter, c'est à Darnetal, près Rouen, et à Aubenas, en Languedoc, que, pour la première fois en France, en 1747, on fit industriellement de la teinture en rouge d'Andrinople (MM. Fesquet, Gondard et Dharistoi, sans doute). Ce n'est que neuf mois plus tard, en 1748, que les mêmes procédés, avec de légères modifications, furent appliqués par Flachat, à Saint-Chamond, près Lyon.

§ XIX

PROCÉDÉ DE FLACHAT, A SAINT-CHAMOND (1748) (2).

Voici la description de ce premier procédé français, exécuté d'après les instructions communiquées par un « particulier », qui avait vu préparer cette teinture en Turquie.

---

les Turcs appellent la garance *boia*, mot qui, d'une manière générale, signifie *teinture*, et, lorsqu'il y a équivoque, ils disent *hermisi-boia*, c'est-à-dire *teinte rouge.* — Les habitants de l'île de Chypre ont adopté le mot *boia* de la langue turque). A l'époque où le « citoyen » Félix visitait la Grèce, l'alizari se recueillait dans l'*Anadoulie* (probablement l'*Anatolie*), et venait de Smyrne. — Il en venait aussi de Chypre et de la Mésopotamie. (Voir notre *Historique de la garance*, publié par l'*Invention* en 1864.)

(2) *Sassari* (?).

(1) Faisons remarquer la coïncidence de cette date avec la venue en France de l'Arménien Johann Althen que Bertin, secrétaire d'État, fit venir en 1746 ou 1747. — Le « particulier » dont parle Flachat, n'est-il

« Si l'on a 100 livres de coton à teindre, on met dans un cuvier 150 livres de soude d'Alicante enfermées dans une toile assez claire. Ce cuvier doit être percé d'un trou dans sa partie inférieure, afin que l'eau puisse en couler dans un autre cuvier placé au-dessous, etc. (suit la description de l'opération pratiquée pour épuiser la soude par lavages successifs). Cette lessivation exige 600 pintes d'eau.

On fait ensuite deux autres lessives semblables, chacune avec la même quantité d'eau (600 pintes) : savoir, d'un côté avec 150 livres de cendres de bois neuf, et de l'autre avec 75 livres de chaux vive.

Ces trois eaux de lessive étant clarifiées, on place dans un cuvier les 100 livres de coton et on les arrose avec les trois lessives par proportions égales. Lorsqu'il est bien imbibé de ces sels, on le met dans une chaudière pleine d'eau sans l'avoir exprimé des lessives, on le fait bouillir pendant trois heures, après quoi on le lave en eau courante. Cette opération s'appelle le *décruement* : lorsqu'elle est faite, on fait sécher le coton à l'air.

« On verse ensuite dans un cuvier une quantité des trois lessives ci-dessus mentionnées par portions égales, de manière que le tout forme environ 400 pintes. On délaie bien avec une partie de cette lessive 25 livres de crottins de mouton, et *de la liqueur des intestins* (1), à l'aide d'un pilon de bois, et l'on passe le tout par un tamis de crin. Quand le mélange est bien fait, on y verse 12 livres $^1/_2$ de bonne huile d'olive, qui forme dans l'instant une liqueur savonneuse. On passe le coton dans ce bain mattau par mattau, en le remuant à chaque fois. On laisse le coton pendant douze heures dans l'eau savonneuse, au bout desquelles on le retire; on le tord légèrement, et on le fait sécher; on réitère cette opération jusqu'à trois fois. La liqueur qui coule du coton lorsqu'on le tord retombe dans la barque où les mattaux étaient couchés, et se nomme *sickiou;* il faut la conserver, parce qu'elle sert ensuite à l'avivage.

Lorsque le coton a passé trois fois dans cette première eau savonneuse, et qu'il est bien sec, on le passe trois autres fois dans une autre composition faite comme la première avec 400 pintes de lessive et 12 livres $^1/_2$ d'huile, mais on n'ajoute pas à cette dernière de fiente de mouton : on réserve pareillement le restant de cette liqueur pour l'avivage. Lorsque le coton y a passé trois fois avec les mêmes précautions, et y a séjourné le même temps qu'on a dit ci-dessus, on le lave à la rivière avec soin, pour le débarrasser de toute huile, sans quoi l'engallage ne pourrait y mordre. Le coton, après ce lavage, doit être aussi blanc que s'il avait été mis sur le pré.

Lorsqu'il est sec, on procède à l'engallage, et ensuite à deux alunages successifs. La noix de galle s'emploie pulvérisée à raison de 1 quarteron par livre de coton; on met 6 onces d'alun par chaque livre de matière pour le premier alunage, et 4 onces pour le second; enfin on ajoute à l'eau d'alun un poids de lessive égal à celui de ce sel. Il faut observer qu'il est utile de mettre trois ou quatre jours d'intervalle entre chaque alunage. Quelques jours après le dernier alunage, on procède à la teinture. On emploie 2 livres de lizary en poudre par chaque livre de coton, et avant d'y mettre cette teinture, on verse dans le bain environ 20 livres de sang de mouton liquide : on bat bien le coton dans ce bain, qu'on a soin d'écumer.

---

pas Althen ? — Un fait bien certain, c'est que Flachat reçut Althen auprès de lui et utilisa ses talents, ce qui est attesté p. 35 du *Traité sur la garance*, que cet industriel qui s'intitulait : « Directeur des Établissements levantins et de la manufacture royale de Saint-Chamond, en Lyonnais », publia en 1772. « La garance, dit-il, réussit très-bien en France, il n'y a plus de doute à cet égard; je n'en citerai qu'un seul cultivateur : c'est Jean Althen, Levantin de nation, qui, *en sortant de ma fabrique*, s'est retiré à Avignon, auprès de M. de Caumont. »

Flachat (Jean-Claude), industriel et voyageur français, né à Saint-Chamond, près de Lyon, en 1775. — Il a séjourné, en effet, quinze ans à Constantinople, où il devint « chef des marchands. » Il étudia l'industrie et les arts de cette ville, et revint en France appliquer à l'usine de Saint-Chamond, qui appartenait à son frère, les procédés qu'il avait vu pratiquer dans le Levant. — En récompense de ses services, Louis XV érigea la fabrique des frères Flachat en « manufacture royale ».

(1) Bile ou fiel.

Pour aviver la couleur, on le passe dans une lessive de cendres de bois neuf où l'on a fait dissoudre 5 livres de savon blanc de Marseille : on fait tiédir la lessive avant d'y mettre le savon.

On trempe les 100 livres de coton teint dans ce mélange, et on l'y pétrit jusqu'à ce qu'il en soit bien pénétré.

On met dans une autre chaudière 600 pintes d'eau ; lorsqu'elle est tiède, on y plonge le coton sans l'exprimer du mélange ci-dessus.

On l'y fait bouillir trois, quatre, cinq ou six heures, à très-petit feu, le plus égal qu'il est possible, ayant soin de couvrir le bain, afin d'étouffer la vapeur de l'eau, qu'on ne laisse échapper que par un tuyau de roseau de 5 à 6 lignes de diamètre intérieur. On tire de temps en temps quelques loquettes de ce coton, pour voir s'il est suffisamment avivé : lorsqu'on le juge tel, on le retire, on le lave à fond, et le rouge est parfait.

On peut encore aviver le coton de la manière qui suit : lorsqu'il a séché, après le lavage qui a suivi la teinture, on le fait tremper pendant une heure dans le *sickiou* (1), et après l'avoir bien exprimé, on le fait encore sécher. Lorsqu'il est sec, on fait fondre (pour les 100 livres de coton) 5 livres de savon dans une quantité d'eau suffisante pour couvrir tout le coton. Quand cette eau de savon est tiède, on y met le coton, et, lorsqu'il est bien imbibé, on le met dans une chaudière où l'on a mis 600 pintes d'eau. On fait bouillir le tout à très-petit bouillon pendant quatre ou cinq heures, en tenant la chaudière couverte, pour étouffer les vapeurs aqueuses. Cette seconde méthode rend le rouge beaucoup plus vif encore que le plus bel incarnat d'Andrinople. »

§ XX

A la suite de ce procédé, qui conserve encore un peu du cachet grec, nous décrirons d'abord le procédé que le Rouennais Papillon appliqua en 1790 en Angleterre et qui fut rendu public après quelques années d'exploitation secrète. Voici ce procédé tel que le docteur Andrew Ure le fit connaître dans son *Dictionnaire de chimie* (2).

PROCÉDÉ DE PAPILLON (1790)

« *Première opération.* — Pour 100 livres de coton, il faut avoir 100 livres de soude d'Alicante, 20 livres de perlasse, 100 livres de chaux vive (3).

« On mêle la soude avec de l'eau douce dans un cuvier profond, percé à sa partie inférieure d'un petit trou, bouché d'abord avec une cheville. Ce trou est couvert intérieurement au moyen d'une toile soutenue par deux briques, afin d'empêcher que les cendres ne s'étendent au delà, ou ne s'arrêtent lorsque la lessive filtre à travers. Au-dessous de ce cuvier, on en place un autre pour recevoir la lessive, et l'on fait passer à plusieurs reprises l'eau pure à travers le premier cuvier pour avoir des lessives de différente force, que l'on met à part jusqu'à ce que l'on en constate le degré. Celui de la plus grande force qu'il puisse être nécessaire d'obtenir est indiqué au moyen d'un œuf pouvant flotter sur le liquide, qu'on désigne alors par lessive de *six degrés de l'hydromètre français*. Les lessives plus faibles sont ensuite amenées à ce degré de force en y faisant passer de nouveau de la soude ; mais on met en réserve une certaine quantité de liqueur faible marquant 2 degrés à l'hydromètre ci-dessus, pour

---

(1) *Sickiou.* Qu'on remarque bien que cette expression est indienne. — En malabare, *Neiley-Sicklou* signifie mot à mot *huile-lessive ;* c'est le résidu des dégraissages et des jarres dans lesquelles on empile le coton apprêté. — Ce mot *sicklou* est en usage depuis longtemps (pas avant 1746-1747 cependant), à peu près dans le même sens, dans les ateliers de teinture en rouge turc ; on en a même fait un verbe : *sicklouter.*

(2) *Dictionnaire de chimie*, par Andrew Ure, traduit de l'anglais sur l'édition de 1821, par J. Riffault. — Paris, Leblanc, imprimeur-libraire, 1823.

Riffault des Hêtres (Jean-Réné-Denis), chimiste français, né à Saumur en 1752, mort à Paris en 1826.

(3) Autrement dit, pour 49 kilogrammes de coton, on prend 49 kilogrammes de soude d'Alicante, 979 décagrammes de potasse et 49 kilogrammes de chaux vive.

dissoudre l'huile, la gomme et le sel dont on aura à faire ultérieurement usage. Cette lessive de 2 degrés s'appelle la *liqueur de soude faible*; l'autre est la *liqueur de soude forte.*

« On fait dissoudre la perlasse dans dix seaux d'eau pure de 4 *gallons* (15 litres) chacun, et la chaux dans 14 seaux ou 56 *gallons* (53 litres).

« Après avoir laissé reposer toutes ces liqueurs, jusqu'à ce qu'elles soient devenues claires, on en mêle 10 seaux (150 litres) de chacune.

« On fait bouillir le coton pendant cinq heures dans ce mélange; on le lave ensuite dans de l'eau courante, et on le fait sécher.

« *Deuxième opération,* ou *bain gris,* ou *bain bis* (1). — On prend une quantité suffisante (10 seaux, soit 130 à 150 litres) de l'eau de soude forte, et on la mêle dans un cuvier avec 2 seaux pleins (12 à 15 litres chaque) de crottin de mouton; on verse alors dans ce mélange $^2/_4$ (environ 2 litres) d'acide sulfurique, 1 livre (49 décagrammes) de gomme arabique, et 1 livre (49 décagrammes) de sel ammoniac, ces deux substances dissoutes dans une suffisante quantité d'eau de soude faible, et enfin 25 livres (12 kilogrammes) d'huile d'olive dissoute ou bien mêlée dans 2 seaux (25 à 26 litres) de liqueur de soude faible.

« Les matériaux de ce bain étant bien mêlés, on y met, en le foulant, le coton, jusqu'à ce qu'il soit bien trempé; on l'y tient ainsi pendant vingt-quatre heures, après quoi on le tord, puis on le fait sécher.

« Le coton, après avoir été ainsi trois fois successivement trempé, pendant vingt-quatre heures, tordu et séché, est à la fin bien lavé et séché.

« *Troisième opération, trempe* ou *bain blanc.* — Cette partie du procédé est exactement la même que dans l'opération précédente, si ce n'est qu'il n'entre pas de crottin de mouton dans la composition de la trempe.

Quatrième opération. Bain de noix de galle, ou *engallage.* — On fait bouillir 25 livres (12 kilogrammes) de noix de galle concassées dans 10 seaux (150 litres) d'eau de rivière, jusqu'à diminution par ébullition du quart, du cinquième, ou de la moitié de cette quantité d'eau. On filtre la liqueur dans un cuvier, et l'on verse de l'eau froide sur les noix de galle restées sur le filtre, pour leur enlever par le lavage toute leur teinture.

« Dès que la liqueur est portée à une douce chaleur, on y plonge le coton, poignée à poignée, en le maniant avec soin pendant tout le temps, et on l'y laisse ainsi tremper pendant vingt-quatre heures. On le tord alors complétement et également, après quoi on le fait sécher sans le laver.

« *Cinquième opération : Premier bain d'alun.* — On fait dissoudre 25 livres (12 kilogrammes) d'alun de Rome dans 14 seaux (210 à 215 litres) d'eau chaude, mais sans les porter jusqu'à l'ébullition. Après avoir bien écumé la liqueur, on y ajoute 2 seaux (25 à 30 litres) d'eau de soude forte, puis on abandonne le mélange jusqu'à ce qu'il ne soit plus que tiède. On y plonge alors le coton, en le maniant poignée par poignée, et on le laisse pendant vingt-quatre heures dans le bain. On le tord ensuite également et on le fait bien sécher sans le laver.

« *Sixième opération : Second bain d'alun.* — Cette opération est en tous points semblable à celle précédente; mais le coton étant sec, on le fait tremper pendant six heures à la rivière; on le lave ensuite et on le fait sécher.

« *Septième opération : Bain de teinture.* — Le coton ne se teint que par 10 livres (5 kilogrammes) à la fois. Pour cela, on fait le mélange dans une chaudière de cuivre de 28 seaux (420 à 425 litres) d'eau, à une douce chaleur, avec environ 2 gallons $^1/_2$ (environ 9 litres) de sang de bœuf; après avoir bien remué ce mélange, on y ajoute 25 livres (12 kilogrammes) de garance, puis enfin on remue bien le tout ensemble.

---

(1) *Bain bis.* — On le qualifie ainsi parce qu'il communique au coton une teinte bise due à la fiente employée, et non pas parce qu'on le donne deux fois. — Par la même raison, comme on le verra, il y a le bain blanc et le bain jaune.

« On plonge alors dans la liqueur le coton que l'on a étendu d'avance sur des bâtons, on l'y remue en le retournant continuellement pendant une heure, et en augmentant par degrés la chaleur, jusqu'à ce qu'au bout de ce temps la liqueur commence à bouillir. On retire alors le coton de dessus les bâtons, et on le fait bouillir une heure de plus; enfin, on le lave et on le fait sécher.

« On prend ensuite assez de la liqueur bouillante qui reste pour porter à une douce chaleur, avec de l'eau fraîche, la liqueur dont on charge de nouveau la chaudière, et qui sert à préparer de la même manière que ci-devant une liqueur de teinture pour la nouvelle quantité suivante de 10 livres (5 kilogrammes) de coton.

« *Huitième opération : Bain pour fixer.* — Après avoir mêlé ensemble parties égales des bains gris et blanc ci-dessus, en quantité de 5 à 6 seaux (75 à 90 litres) de chacun, on enfonce le coton dans ce mélange, et on l'y laisse tremper pendant six heures. On le tord alors modérément et également, et on le fait sécher sans le laver.

Neuvième opération : Bain d'avivage. — Après avoir fait dissoudre avec soin et complétement 10 livres (5 kilogrammes) de savon blanc dans 60 ou 80 livres (39 à 40 kilogrammes) d'eau, en observant qu'il ne reste aucun petit morceau du savon non dissous, ce qui occasionnerait des taches sur le coton, on ajoute 4 seaux (55 à 60 litres) d'eau de soude forte et l'on remue bien. On enfonce le coton dans cette liquenr, on l'y maintient au moyen de bâtons assujettis dessus et on le couvre. Après l'avoir fait bouillir doucement pendant deux heures on le lave, puis on le fait sécher, et tout le procédé de teinture du coton est terminé. »

Nous donnerons maintenant les descriptions, toutes françaises, d'abord d'un procedé indiqué par J.-M. Hausmann (1), en 1792, et décrit dans un Mémoire adressé par lui au ministre de l'intérieur (alors Chaptal), en l'an X, Mémoire intitulé : « *Observations sur la garance, suivies d'un procédé simple et constant pour obtenir, de la plus grande beauté et de la plus grande solidité, la couleur connue sous la dénomination de rouge du Levant ou d'Andrinople.* » (Tome VIII des *Annales* d'Oreilly), puis ceux indiqués en 1796 par Vogler, en 1803 par Gmelin, et vers 1807 par Chaptal; ces chimistes, Hausmann et Chaptal surtout, ont été ceux qui, à la fin du siècle dernier, se sont, sans contredit, le plus occupés des procédés de teinture en rouge d'Andrinople.

§ XXI

PROCÉDÉ DE J.-M. HAUSMANN (1792)

« Ce procédé consiste à faire dissoudre de l'alumine dans la potasse caustique. A cet effet, on traite 1 pinte d'alun par 2 pintes d'eau chaude, et pendant que la liqueur est en ébullition on y introduit assez de lessive caustique concentrée pour précipiter et redissoudre l'alumine de l'alun.

« Par le refroidissement et le repos, le sulfate de potasse se dépose en grande partie, et une fois la décantation opérée on ajoute peu à peu à 33 pintes de cette dissolution d'*aluminate de potasse* 1 pinte d'*huile de lin*, à l'effet d'obtenir une émulsion dont on imprégne les toiles destinées à ce genre de teinture.

---

(1) Jean-Michel Hausmann, né à Colmar en 1749, était fils d'un pharmacien; il fit ses études à Paris dans l'intention de succéder à son père, mais abandonnant plus tard cette pensée, il résolut d'appliquer à la teinture les connaissances chimiques qu'il avait acquises. D'abord établi à Rouen, puis au Logelbach, près de Colmar, il ne tarda pas à devenir le meilleur teinturier de France. L'un des premiers, il adopta le blanchiment par le chlore, régularisa le garançage et une foule d'autres opérations, perfectionna la fabrication du rouge des Indes, et ouvrit à l'art de l'impression des voies nouvelles en inventant plusieurs mordants, créant le genre rongeant par l'acide oxalique, fixant le bleu de Prusse sur les tissus, etc. Les Mémoires qu'il publia dans le *Journal de physique* et les *Annales de chimie* ont contribué puissamment au rapide essor des arts chimiques de la teinture, et le placent honorablement à la tête de ces nombreux chimistes manufacturiers qui font la gloire et la fortune de l'Alsace. — Hausmann est mort en 1824. (*Leçons de chimie élémentaire de Girardin*, 4e édition, 1861, t. II, p. 648.)

« Le coton ainsi préparé est séché à l'abri de la pluie en été, et dans une chambre chaude en hiver; après vingt-quatre heures, on rince et l'on dessèche, puis on trempe de nouveau dans l'émulsion alcaline, pour dessécher ensuite promptement à l'air, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le tissu ait reçu le nombre d'émulsions nécessaires. »

M. J.-M. Hausmann ajoute :

« Deux imprégnations de la dissolution alcaline mêlée d'huile de lin suffisent pour obtenir un beau rouge; mais en continuant d'imprégner les écheveaux une deuxième, une troisième et même une quatrième fois, avec les mêmes circonstances que les premiers, on obtiendra des couleurs extrêmement brillantes.

« Par ces opérations, on huile et mordance simultanément les cotons, et on n'a plus qu'à procéder à la teinture, qui se fait ici avec addition d'une petite quantité de craie égale au $^1/_6$ du poids de la garance et 30 à 40 fois ce poids d'eau.

« La teinture s'opère d'une manière particulière, comparée du moins à celle suivie régulièrement. On porte peu à peu, et dans l'espace d'une heure, le bain de garance à une température telle qu'on puisse y plonger et maintenir la main sans se brûler, puis on y fait séjourner le coton pendant deux heures, ce qui donne à l'opération une durée de trois heures. Après la teinture, le tissu, lavé et dégorgé parfaitement, subit un passage en son, auquel on ajoute du savon et du carbonate de potasse, quand on veut donner au rouge une nuance cramoisie. »

M. J.-M. Hausmann dit « qu'il a obtenu par ce procédé des rouges qui surpassaient en beauté et en vivacité ceux du Levant, et qui, à tous égards, pouvaient supporter la comparaison avec ce qu'on faisait de mieux en France et à Lausanne, chez Paul Remy et fils aîné. »

M. B. Hausmann fils a confirmé à M. Persoz (l'auteur du *Traité d'impression*) tout ce qu'a dit son père à l'occasion de ce procédé, évidemment expéditif, mais en même temps il a avoué qu'aucune application n'en a été faite en grand, parce que les résultats n'en ont jamais été favorables sur une certaine échelle (1).

§ XXII

PROCÉDÉS PROPOSÉS EN 1796 PAR VOGLER POUR L'OBTEMPTION DU ROUGE TURC

Le chimiste Vogler (2) a suivi J.-M. Hausmann dans la voie de l'animalisation artificielle du coton. — On voit, d'après les expériences qu'il relate, qu'il a étudié sérieusement la fabrication du rouge turc et a cherché à se rendre compte de l'action de chacune des substances mises en œuvre dans cette teinture, et particulièrement du *rôle des matières albuminoïdes*.

Voici diverses recettes indiquées par Vogler :

1°.....	Eau.....	15 à 16 onces.
	Potasse.....	3 gros.
	Garance.....	3 —

Macérer une nuit.

Faire bouillir le lendemain; y plonger du coton; un quart d'heure d'ébullition; rincer; sécher; le tremper ensuite dans le mordant suivant :

Eau.....	13 à 14 onces.
Alun.....	3 gros.
Sel marin.....	3 à 4 gros.
Sel ammoniac.....	1 gros.

Ensuite dans l'eau de *colle forte*, enfin dans un bain de garance. On obtient ainsi un beau rouge brun foncé, qu'il reste à aviver.

---

(1) *Traité théorique et pratique de l'impression des tissus*, par J. Persoz. Paris, 1846. 4 volumes. Chez Victor Masson.

(2) Vogler, *Annales de chimie*, 1796, 1re série, t. IV. (Extrait d'un *Essai sur la teinture du fil et du coton avec la garance.*)

2°.....	Eau douce.....	18 onces.
	Garance.....	3 gros.

Macérer pendant vingt-quatre heures, puis bouillir un quart d'heure.

On y plonge du coton imprégné de *colle forte* et du mordant d'alun; on retire au bout d'un quart d'heure, on rince et on sèche, et on trempe ensuite le coton dans le deuxième mordant de la recette n° 1, puis dans de l'*eau de colle forte*, enfin dans un bain de garance.

On obtient ainsi un très-beau rouge analogue à celui d'Andrinople.

3° Faire bouillir dans un bain de garance du coton écrué, simplement imprégné de *colle forte* et en partie de *sérum de sang*, puis mordancer avec le mordant d'alun et de sel, puis en garance

Obtention d'un rouge très-foncé ayant beaucoup d'éclat.

4° Voici d'autres mordants proposés par Vogler, où il propose l'emploi de la gomme arabique, de l'amidon, de la semence de fenu-grec.

1°.....	Eau.....	14 à 15 onces.
	Gomme arabique.....	3 gros.
	Alun.....	3 —
2°.....	Eau bouillante.....	14 à 15 onces.
	Amidon dans 2 onces d'eau.....	2 gros.
	Alun.....	3 —
3°.....	Eau.....	16 onces.
	Semences de fenu-grec.....	3 gros.
	Alun.....	3 —
4°.....	Eau bouillante.....	14 onces.
	Belle colle forte blanche.....	1 gros $^1/_2$ à 4 gros.
	Alun.....	3 —

Toutes les fois qu'on ajoute l'une de ces substances (gomme arabique, amidon, fenu-grec, et principalement la colle forte) à l'eau d'alun, les fils et cotons qui en sont imprégnés tirent du bain de garance une couleur mieux nourrie.

Vogler dit aussi que la manière d'agir du suc gastrique des animaux, de la sérosité du sang et de la colle forte est absolument identique.

Il ajoute que « le fil et le coton qui n'ont pas reçu d'autre mordant que la sérosité du sang ou la colle forte ne présentent qu'un rouge sale au sortir du bouillon de garance; l'alun *embellit* la couleur, soit qu'il se trouve dans de l'eau de colle forte, soit qu'on en fasse une dissolution séparée.

5° S'inspirant probablement du procédé proposé par J.-M. Hausmann, en 1792, Vogler a proposé les deux autres recettes suivantes, où l'emploi de matières albuminoïdes est supprimé :

1° Imprégner le coton avec mordant obtenu comme suit :

Lessive de potasse forte; y faire dissoudre à chaud autant d'arsenic blanc que possible, étendu de 2 parties d'eau; y verser de l'alun (solution saturée), assez d'alun pour que le précipité se redissolve.

Passer en garance. On obtient un bon rouge saturé.

2° Tremper le coton pendant six heures dans :

Eau.....	16 onces.
Alun.....	3 gros.
Chlorure de mercure.....	$^1/_2$ gros.

Passer en garance. Belle couleur rouge foncée.

Berthollet (1), qui a eu à examiner les procédés proposés par Vogler, est de l'avis de ce dernier au sujet de l'emploi des mucilages, des gommes et surtout de la colle forte.

---

(1) *Berthollet* (Claude-Louis), né en 1749, à Talloire, en Savoie. Se fit naturaliser Français et devint le médecin du duc d'Orléans. Avec Lavoisier, Guyton de Morveau et Fourcroy, il concourut à la réforme du

Il ajoute « qu'une dessiccation complète est très-utile entre chaque procédé. Il est probable que l'eau étant chassée, son affinité ne s'oppose plus à la combinaison ou à la décomposition du mordant, à laquelle elle était un obstacle. Il m'a paru indifférent que la dessiccation fût prompte ou prolongée, pourvu toutefois qu'elle ne fût pas trop rapide. »

On trouve aussi dans Berthollet cette observation très-significative de la part de cet illusre chimiste :

« La liqueur des intestins de brebis, dont on fait usage sous le nom de *sikiou* dans le procédé d'Andrinople, paraît agir par la graisse qu'elle contient *et par une matière analogue à la sérosité, etc., à la colle forte qui se trouve dans toutes les substances animales.* » (Voir à la quatrième partie de ce Mémoire le *Résumé critique de la théorie du rouge turc.*)

§ XXIII

Procédé de teinture décrit par M. le professeur Gmelin, pour donner au coton la belle couleur et la solidité du rouge d'Andrinople. — Messidor, an XIII (1803).

« On prépare trois dissolutions : la première de soude (100 livres par quintal) assez concentrée pour se mêler sur-le-champ avec l'*huile d'olive;* la seconde de potasse et la troisième de chaux. On les verse par parties égales sur le fil de coton, et lorsque les écheveaux en sont bien imprégnés, on les fait bouillir pendant trois heures dans de l'eau pure, et sécher après les avoir rincés à l'eau courante; alors on délaye 25 livres de *crottin de mouton* dans 500 livres de dissolution de soude, qu'on verse à travers un tamis de crin sur le coton, auquel on a soin d'ajouter auparavant 12 livres $^1/_2$ d'*huile d'olive;* on tord les écheveaux quand ils en sont bien pénétrés, et on répète trois fois la même opération avant de les laver. D'une autre part, on fait une décoction de 25 livres de *noix de galle* concassées, mais on attend qu'elle soit tiède pour y tremper le fil, qui doit y rester vingt-quatre heures, puis on le tord, et on le plonge, lorsqu'il est sec, dans un bain composé de 25 livres d'*alun* et d'autant de soude. On répète le même procédé deux ou trois jours après, et l'on met le coton dans un sac de toile, pour le faire dégorger pendant la nuit, au milieu d'une eau courante. Il est alors suffisamment préparé pour le garançage, qui consiste à faire bouillir à gros bouillons, pendant une demi-heure, 25 livres de coton avec 12 à 1400 livres d'eau de rivière, 20 livres de *sang de bœuf encore fluide* et 55 livres de bonne garance moulue; on lave ensuite les écheveaux, et l'on avive la couleur, lorsqu'ils sont secs, en les faisant d'abord passer à travers une lessive de potasse, et puis légèrement bouillir pendant cinq ou six heures, avec de l'eau de savon, dans une chaudière bien couverte.

Le coton teint par ce procédé doit avoir une couleur aussi éclatante et aussi solide que celle du plus beau rouge d'Andrinople.

§ XXIV

PROCÉDÉS DE CHAPTAL

Voici maintenant les procédés de Chaptal (1), tels qu'ils ont été décrits, en 1807, par ce savant chimiste dans son *Art de la teinture du coton en rouge* et dans d'autres écrits datant de cette époque.

---

langage chimique. Membre de l'Académie des sciences en 1780 et de l'Institut, à l'époque de sa fondation. Fit partie de l'expédition d'Égypte. Comte et sénateur du premier Empire. — Ouvrages principaux : *Éléments de l'art de la teinture. Essai de statique chimique.* — Fondateur de la Société d'Arcueil. Pair de France en 1814. Mort le 6 novembre 1822.

(1) Chaptal, *L'art de la teinture du coton en rouge.* Paris, 1807, in-8° avec figures.

Chaptal (Jean-Antoine), né en 1756, à Nozaret (Corrèze), commence ses études à Montpellier, les continue à Paris sous Sage, Macquer et autres savants. Professeur de chimie à Montpellier en 1781, professeur de chimie végétale à la fondation de l'École polytechnique, membre de l'Institut de France à sa formation, un des fondateurs de la Société d'encouragement de Paris, président de cette Société pendant trente ans, sénateur et comte du premier empire, pair de France en 1819, mort à Paris le 30 juillet 1832.

Procédé de teinture des cotons en rouge d'Andrinople.

« Le *décreusage* se fait avec une lessive marquant environ 2 degrés. On fait bouillir pendant une demi-heure ; on lave le coton décrué et on le sèche.

« Apprêts. — *Premier apprêt*, appelé aussi *première huile*. — Pour 100 kilogrammes de coton on emploie 150 kilogrammes de lessive de soude très-claire et marquant 1 à 2° Baumé. L'ouvrier mêle à cette lessive 10 kilogrammes d'huile, et il agite avec soin le mélange pour opérer une bonne combinaison.

« Il délaie ensuite avec un peu de lessive environ 12k.50 de la liqueur qui se trouve dans les premières poches de l'estomac des animaux ruminants (1), il verse le tout dans la jarre qui contient la liqueur savonneuse, et remue avec beaucoup de soin pour opérer un mélange parfait.

« Dès que la jarre est montée, l'ouvrier *passe* le coton dans le liquide, le foule fortement et dans tous les sens, et à plusieurs reprises pendant trois à quatre fois. Le coton est ensuite tordu fortement à la cheville, pour en exprimer tout le mordant qui y est en excès.

« On laisse le coton dans la salle aux apprêts jusqu'au lendemain.

« On le fait sécher, et lorsqu'il est sec on le passe à une lessive de soude marquant 1 degré $^1/_2$ ou 2 degrés au plus.

« On le sèche une seconde fois, on le passe à une autre lessive marquant 2 degrés. On gradue ainsi la force des lessives, en augmentant de $^1/_2$ degré à chaque passe.

« *Deuxieme apprêt.* — Lorsqu'on a donné deux lessives au coton, immédiatement après la première huile, et séché le coton après chacune de ces trois opérations, on plonge le coton dans un second bain d'huile, dans lequel on supprime l'*humeur gastrique*. On compose ainsi ce bain : Résidu de la première huile, 150 kilogrammes de lessive à un degré, 8 kilogrammes de nouvelle huile.

« On passe le coton, avec le même soin, dans cette deuxième huile. On le sèche ; on lui donne successivement deux lessives un peu plus fortes que les deux de la première huile. Le coton est ensuite lavé et foulé trois à quatre fois dans une eau tranquille et tordu à la cheville ; on sèche ensuite à l'étendage.

« Cette opération est extrêmement importante : le coton doit être convenablement dépouillé sans être appauvri. Le coton ainsi lavé et séché est prêt à recevoir les mordants.

« Mordants. — Ce sont l'alun et la noix de galle, sans lesquels le coton ne prend pas une teinture solide ni nourrie.

« L'engallage se donne avant l'alunage.

« *Engallage.* — Pour 100 kilogrammes, on emploie 10 kilogrammes de *noix de galle en sorte* concassée, qu'on fait bouillir avec dans 100 kilogrammes d'une infusion de 15 kilogrammes de *sumac*. Après une demi-heure d'ébullition, on verse dans le bain 50 kilogrammes d'eau froide.

« Le bain d'engallage doit être très-chaud. Le coton doit y être foulé, puis tordu soigneusement.

« On sèche le jour et par un temps serein. L'air brumeux ou pluvieux noircit le coton engallé.

« *Alunage.* — Composition du bain : 12k.50 *alun de Rome* ou 15 kilogrammes dans 150 kilogrammes d'eau tiède. On passe le coton avec le même soin que pour l'engallage. La couleur d'un jaune sale et foncé qu'avait donnée la noix de galle, tourne au gris par l'alunage.

« On sèche le coton aluné, on le lave ensuite et on le foule afin d'extraire toute la partie des apprêts, et surtout des mordants, qui ne s'est pas combinée et qui n'adhère pas intimement au fil.

---

(1) Cette liqueur ou humeur gastrique correspond sans aucun doute à la bile ou fiel de bœuf.

« On fait subir à ce coton, lavé et séché, un troisième huilage, qu'on prépare avec 7^{k}.50 d'huile et une première lessive à 1 degré.

« Après cette troisième huile, on passe le coton à trois lessives, dont la plus faible marque 2 degrés; la seconde 3 degrés et la troisième 4 degrés.

« On sèche le coton chaque fois. On lave ensuite le coton pour le *tirer de l'huile.*

« Après quoi, on engalle avec 7^{k}.50 de galle sans sumac.

« On alune avec 10 kilogrammes d'alun.

« On lave avec le même soin que la première fois, et le coton séché se trouve, en cet état, disposé à être garancé.

« On pourrait donner la troisième huile immédiatement après les lessives de la seconde huile, on éviterait ainsi deux lavages et le second engallage et alunage,

« Garançage. — On monte le bain ainsi : 2 livres à 2 livres $^{1}/_{2}$ de bonne garance pour chaque livre de coton. On mêle cette garance moulue avec du *sang*, qu'on emploie dans la proportion de $^{1}/_{2}$ livre par livre de coton; le mélange se fait à la main dans un cuvier; on délaie cette pâte dans l'eau de la chaudière de garançage, et dès que le bain est tiède on y plonge le coton, qu'on y travaille pendant une heure sans porter à l'ébullition, mais en élevant graduellement la chaleur. Du moment que le bain entre en ébullition, on met le coton en *cordes*, et on l'abandonne dans le bain, qu'on tient en ébullition pendant une heure.

« Le coton sortant du garançage est dégorgé à grande eau, avec le plus grand soin.

« Avivage. — Chaptal avivait à la chaudière close.

« *Premier avivage.* — Lessive de soude marquant 2° Baumé. On chauffe cette lessive, et on y fait dissoudre 10 kilogrammes de savon blanc coupé en tranches minces.

« A l'ébullition, on plonge le coton et on ferme la chaudière.

« Ébullition de huit à douze heures, plus ou moins longtemps, selon que la lessive est plus ou moins forte et la couleur du coton plus ou moins foncée.

« Lorsqu'on juge que le coton est suffisamment avivé, on modère le feu, et on retire un mateau de coton pour en examiner la couleur. Si on le trouve suffisamment avivé, on fait couler de l'eau froide dans le bain pour le refroidir. On lave le coton et on le sèche.

« *Deuxième avivage.* — Bain d'eau faiblement aiguisée par une petite quantité de lessive, et dans laquelle on fait dissoudre 12^{k}.50 de savon. Ébullition de quatre à six heures, selon que la couleur est plus ou moins chargée.

« *Troisième avivage.* — On verse 7^{k}.50 de la composition suivante : Sel ammoniac, 3 décagrammes par livre d'acide azotique à 32 degrés; étain en baguette, dans la proportion de $^{1}/_{16}$ du poids de l'acide. On ajoute de l'étain jusqu'à ce que la dissolution soit opale.

« On verse donc 7^{k}.50 de cette composition dans 100 kilogrammes d'eau tiède, dans laquelle on dissout 3 kilogrammes d'alun. Le mélange se trouble, devient blanc, et c'est dans cette liqueur que l'on passe les cotons séchés.

« On doit délayer la composition avec plus ou moins d'eau, selon que la couleur du coton est plus ou moins foncée.

« On lave les cotons à une eau vive et courante, on les sèche, et toutes les opérations de teinture sont terminées.

§ XXV

ROUGE DES INDES OU ROUGE BRULÉ. — DEUXIÈME PROCÉDÉ DE CHAPTAL (1807)

« Cette couleur terne, sombre, n'a pas beaucoup d'éclat.

« Malgré cela elle est très-recherchée, parce qu'elle se marie parfaitement avec toutes les autres couleurs, et qu'elle imite le rouge qui se trouve sur les mouchoirs de coton apportés des Indes.

« *Décreusage.* — On décrue le coton à l'ordinaire, puis on le fait bouillir pendant une demi-heure dans l'eau de chaux.

« *Huilage.* — Après cette opération, on lui donne une huile forte, et successivement trois ssives.

« *Mordançage.* — On mordance ensuite dans une dissolution tiède de 12k.50 d'alun, 4 kilorammes d'acétate de plomb, 500 grammes de carbonate de soude et 25 grammes de sel mmoniac.

« *Garançage.* — On garance 1 livre 1/2 de garance par livre de coton, et on avive avec soude et savon.

« Si la couleur est maigre, on donne une seconde huile et trois lessives, on passe au même mordant, et on garance en employant la garance à poids égal. »

A notre connaissance, et en suivant l'ordre chronologique, nous devons décrire le procédé, datant de 1811, suivi par la maison Nicolas Kœchlin frères (1), de Mulhouse, et décrit dans l'ouvrage de M. Persoz, auquel nous l'empruntons.

(La suite à la prochaine livraison.)

SOLUBILITÉ DES ALCALOIDES A L'ÉTAT CRISTALLIN, A L'ÉTAT AMORPHE ET A L'ÉTAT NAISSANT

Sa détermination par l'emploi de dissolvants lavés à l'eau.

Par M. Albert-B. Prescott

Les quelques analyses consignées dans cet article ont été entreprises dans le but d'obtenir de nouvelles données sur le pouvoir des dissolvants, dans l'extraction des alcaloïdes des solutions aqueuses ou des résidus humides. Les séparations des alcaloïdes obtenues, en traitant leurs sels, en solution aqueuse ou à l'état de résidus humides, à la fois par l'ammoniaque et par les dissolvants, sont déjà reconnues comme étant d'un grand secours pour l'analyse immédiate. De même, l'emploi de l'éther après l'ammoniaque, préconisé par Stas en 1851, avec lavage préalable à l'éther de la substance acide, comme l'a conseillé Otto en 1856, l'usage du chloroforme à la place de l'éther préconisé par Rodgers et Girdwood en 1856, et enfin le traitement par l'alcool amylique, dans le sens de la modification d'Otto, proposé par Uslar et Erdman en 1861, ont prouvé leur utilité dans l'analyse légale. Plus récemment, Dragendorff a présenté des procédés pour l'emploi de différents dissolvants, notamment du chloroforme, de l'alcool amylique, de la benzine, de l'*éther de pétrole*, qui sont employés successivement en solution aqueuse, acide et alcaline ; ces procédés sont designés pour différents besoins analytiques, et spécialement pour la séparation des alcaloïdes des substances végétales, ainsi que pour séparer ces mêmes alcaloïdes les uns des autres.

Dans la plupart de ces opérations, les dissolvants sont saturés d'eau ; l'éther, le chloroforme et l'alcool amylique en renferment des quantités suffisantes pour affecter leur pouvoir à un degré considérable. Mais il est facile de débarrasser ces trois derniers dissolvants d'alcool éthylique, et de purifier l'éther et le chloroforme des acides et de toutes les impuretés avec lesquelles ils sont livrés par le commerce ; il suffit pour cela d'un simple lavage à l'eau. Soumis à ce lavage, l'éther, l'alcool et le chloroforme nous fournissent des dissolvants peu coûteux, d'un degré uniforme, et presque ou complétement exempts de toutes les impuretés, excepté l'eau, dont la présence inévitable doit toujours être prévue dans les analyses à exécuter.

(1) Rappelons que ce sont les maisons Nicolas Kœchlin frères et L. Weber qui teignirent en rouge turc, les premiers en France, le coton en pièces.

Nicolas Kœchlin (fils de Jean Kœchlin), né à Mulhouse en 1781, mort dans cette ville en 1852. — Il était petit-fils de Samuel Kœchlin, né à Mulhouse en 1719, mort dans cette ville en 1771 et le premier qui, de concert avec Henri Dolfus et J. Schwaltzer, fonda, en 1746, la première fabrique de toiles peintes de la famille Kœchlin.

Il y a intérêt à savoir dans quelle mesure l'état amorphe des alcaloïdes et l'état de leur récente extraction des sels, influent sur leur pouvoir adhérent pour les dissolvants lavés à l'eau, et à quel point la sursaturation du dissolvant est atteinte lorsque l'alcaloïde se trouve dans l'un ou l'autre de ces deux états.

L'éther lavé à l'eau était neutre au papier d'essai, et d'un poids spécifique de 0.7290 à 15 degrés centigrades. Avant le lavage il était acide et d'un poids spécifique de 0.7477 à 15 degrés.

Le chloroforme lavé était neutre et d'un poids spécifique de 1.4953 à 15 degrés. Pour ce corps on agita une dernière fois à 0 degré, et on retira l'eau à la même température; par ce moyen on rend la séparation du chloroforme beaucoup plus complète. Il était légèrement trouble au-dessous de 16 degrés, mais au-dessus de cette température il était limpide; si le lavage avait lieu entre 18 et 20 degrés, le chloroforme serait trouble au-dessous de 24 degrés.

L'alcool amylique lavé était d'un poids spécifique de 0.8316 à 15 degrés.

La benzine avait, après le lavage, pour poids spécifique 0.8766 à 15 degrés; son point d'ébullition était à 89 degrés.

La morphine fut purifiée par digestion et lavage dans les dissolvants.

La cinchonine fut lavée, pendant quelque temps, sur un filtre, avec de l'ammoniaque d'un poids de 0.96; puis séchée avec soin, lavée dans l'éther et séchée de nouveau.

Excepté dans un certain nombre de cas, les dissolvants étaient maintenus pendant cinq minutes à la température de leur point d'ébullition, et ensuite jetés sur un filtre. Pour la solution des substances *à l'état naissant*, on chauffa dans un long tube une solution d'acide sulfurique, on la mélangea avec le dissolvant, on chauffa jusqu'au point d'ébullition de ce dernier, puis on rendit le mélange *légèrement* alcalin avec de l'ammoniaque et on agita; on chauffa ensuite pendant cinq minutes et on jeta sur un filtre. La liqueur filtrée fut reçue dans un flacon à poids spécifiques taré, qui fut bouché aussi rapidement que possible et pesé avec son contenu. Après cela on versa le liquide dans une coupe mince et d'un poids connu. On rinça le flacon avec des portions du dissolvant, que l'on ajouta au liquide de la coupe, on évapora le tout au bain-marie, à une température convenable, et on détermina le poids du résidu.

Ce poids, déduit de celui de la solution, donne le poids du dissolvant. Le dissolvant a été employé en quantité de 5 à 10 grammes. Pour la détermination de la solubilité de la morphine, on fit plusieurs opérations par rapport à chaque dissolvant, et on prit la moyenne. Pour la cinchonine, on ne fit qu'une expérience pour chaque dissolvant:

Morphine.

Parties de dissolvant lavé exigées par 1 partie d'alcaloïde.

	Éther.	Chloroforme.	Alcool amylique.	Benzine.
A l'état cristallisé...	6148	4379	91	8930
— amorphe....	2112	1977	..	....
— naissant....	1062	861	91	1997

Cinchonine.

Parties de dissolvant lavé exigées par 1 partie d'alcaloïde.

	Éther.	Chloroforme.	Alcool amylique.	Benzine.
A l'état cristallisé...	719	828	..	...
— amorphe....	563	...	40	531
— naissant....	526	178	22	376

La morphine cristallisée, traitée pendant quinze minutes avec du chloroforme lavé à 25 degrés, exigea 9770 de ce dissolvant; traitée par du chloroforme bouillant, abandonnée

au repos pendant douze heures, puis filtrée, renfermait 6209 parties du dissolvant (1). Presque toutes les solutions déposaient de l'alcaloïde après un court repos; cependant la plupart des liqueurs, après la filtration, restèrent limpides pendant cinq ou ou dix minutes.

Lorsque la solution acide de morphine était rendue alcaline par un grand excès de potasse (dissolvant rapide de la morphine), elle exigeait 5656 parties au lieu de 861. L'auteur a observé, dans quelques cas, que les alcalis qui redissolvent les alcaloïdes, en empêchent, par cela même, dans une certaine mesure, l'extraction d'après la méthode de Stas. Nul doute que, dans ces cas, les meilleurs résultats ne seraient obtenus par l'emploi de quantités mesurées de solutions fixes de l'acide et de l'alcali, employés respectivement pour transformer en sel et pour séparer l'alcaloïde.

Les résidus de morphine laissés par l'éther, le chloroforme, la benzine, étaient cristallins; ceux abandonnés par l'alcool amylique étaient amorphes.

Les résidus de la cinchonine dans l'éther et dans l'alcool amylique étaient cristallisés; ceux de la solution dans le chloroforme et dans la benzine étaient amorphes.

La détermination de la solubilité, lorsque la proportion entre le dissolvant et le corps solide est très-grand, doit nécessairement être plutôt approximative que rigoureuse, même lorsqu'il s'agit des solutions stables et saturées. Lorsqu'on opère sur des solutions sursaturées qui sont instables, les variations seront évidemment plus grandes encore. Le temps que prend la filtration, et l'influence de la température pendant ce temps, affectent nécessairement ses résultats. Cette action de la température sur le dissolvant, par lequel on traite l'alcaloïde au moment même où on l'obtient, n'a pas encore été étudiée par l'auteur.

(*The American chemist.*)

CORRESPONDANCE

Paris, 1er décembre 1875.

A Monsieur le professeur Émile Kopp (2), *à Zurich.*

Je trouve, Monsieur, dans votre rapport sur l'Exposition de Vienne, inséré dans le *Moniteur scientifique-Quesneville* (décembre 1875, p. 1112), à l'article concernant la diphénylamine, et en particulier l'action simultanée des acides oxalique et sulfurique sur cette base, la phrase suivante :

« ..... ou en la chauffant avec une substance capable d'y fixer du carbone, ici l'acide oxalique et l'acide sulfurique (procédé de M. E. Kopp). Nous devons cependant faire remarquer que ce procédé avait déjà antérieurement été indiqué par M. Ch. Girard, mais n'avait jamais reçu d'application industrielle jusqu'à ce que M. Kopp ait de nouveau attiré l'attention sur cette intéressante et importante réaction. »

Je me vois à regret obligé de rétablir les faits que vous rapportez inexactement.

La réaction de l'acide oxalique et de l'acide sulfurique sur la diphénylamine a été étudiée par M. Chapoteaut et moi en collaboration avec M. Girard dès 1866. En dernier lieu, elle était utilisée par moi industriellement, quoique sur une échelle restreinte, à Ris-Orangis, ainsi que peuvent le prouver authentiquement nos livres de fabrication.

Quelle que soit l'importance de vos travaux sur cette question, importance que je ne veux nullement contester, elle ne saurait m'enlever la priorité pour des recherches commencées longtemps avant les vôtres et poursuivies avec persévérance jusque dans ces derniers temps.

Veuillez agréer, etc.

G. de Laire.

(1) Wormley donne 6550 pour rapport du chloroforme (non lavé) à la morphine en solution saturée. — *Micro-Chemistry of Poisons*, p. 471.

Hager, une autorité généralement exacte, donne la morphine comme soluble dans 90 parties de chloroforme. — *Untersuchungen*, t. II, p. 159.

(1) Cette lettre nous a été adressée le 10 février. Nous ferons remarquer, à ce sujet, que le numéro de décembre a paru le 28 novembre, et que M. Kopp est mort le 30 novembre. Il n'a donc pu répondre à une lettre qui lui arrivait le jour de son enterrement.

Dr Q.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

62683 Paris. — Typographie de Vve RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

412e Livraison. AVRIL Année 1876

DERNIER AVIS

L'Annuaire complémentaire du Moniteur scientifique pour 1875-1876, dont nous avons mis de côté un certain nombre d'exemplaires pour nos abonnés, nous est demandé chaque jour par nos abonnés de l'étranger et par les pharmaciens allemands, suisses, italiens, espagnols et des colonies. Seuls, nos abonnés de France ne se pressent pas, comme toujours, et cependant cet Annuaire s'épuise rapidement. Formant la première année d'une série qui doit se continuer, nous les engageons à nous écrire de suite, car, plus tard, ils regretteront que leur collection ne puisse être complétée. (Voir nos avis de mars et février.)

SOMMAIRE

Pages.

Revue de physique; par M. R. Radau..... 323

Phénomènes produits par le concours de deux sons. — Diapason à son variable. — La dispersion anormale. — Rapport entre la lumière et l'électricité..... 323

Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles; par M. Ad. Würtz (suite et fin de ce que nous publierons de ce Rapport)..... 343

Chapitre II. — Rosaniline et ses congénères. — § 1er. Préparation de la nitrobenzine et de l'aniline. — § 2. Nitrotoluène et toluidines. — § 3. Préparation de la fuchsine ou chlorhydrate de rosaniline. — § 4. Fabrication de la rosaniline par la réaction de la nitrobenzine sur l'aniline. — § 5. Violaniline et bleu Coupier. — § 6. Bleus de rosaniline..... 343

Des progrès récents de l'industrie du noir d'aniline; par M. Antoine Guyard (Hugo Tamm)..... 355

Sur le noir d'aniline électrolytique; M. Fr. Goppelsrœder..... 363

Revue de Mémoires allemands; par M. Fr. Reverdin..... 364

Action de l'aniline sur la nitrobenzine; par MM. Von Dechend et H. Wichelhaus. — Nouvel acide isomère de l'alizarine; par MM. E. Schunk et H. Rœmer. — Sur l'orcéine; par M. Liebermann. — Sur le nitrosophénol; par M. C. Jæger. — Sur le nitrosonapthol; par M. F. Fuchs. — Action des amines aromatiques sur le nitrosophénol et la nitrosodiméthylaniline; par M. C. Kimiech. — Sur l'azophénol; par M. C. Jæger. — Sur le nitrosothymol et ses dérivés; par M. Robert Schiff..... 364

Chimie pathologique; par M. A. Commaille..... 375

Pancréatite suppurée. — Ictère par rétention de la bile. — Diabète sucré. — Analyse chimique et examen histologique..... 375

Pages.

Sur les encres noires; par M. E.-H. Viedt (de Braunschweig)..... 383

Sur la fabrication du carmin d'indigo; par M. Max Rœsler..... 394

Les derniers progrès de l'industrie chimique (*Rapport Hofmann*).... 398

L'ammoniaque et ses sels; par M. Seidel (d'Amsterdam)..... 398

Étude historique et chimique pour servir à l'histoire de la fabrication du rouge turc ou d'Andrinople; par M. T. Chateau (suite). 401

Académie des sciences..... 417

Séance du 14 février. — Mort de M. Andral. — Mort de M. Séguier. — Quelques notes à leur sujet. — Mémoires de M. Berthelot. — Sur un acide nouveau préexistant dans le lait de jument; par M. J. Duval. — Sur le traitement employé contre la morsure des crotales; par M. Sacc. — Observations d'étoiles filantes en janvier 1876; par M. Chapelas, etc., etc..... 417

Séance du 21 février. — Mort de M. Adolph. Brongniart. — Quelques mots à son sujet. — Lettre du ministre de l'instruction publique qui demande qu'on lui désigne des candidats pour les trois chaires vacantes. — Composition de la matière noire que l'on obtient en calcinant le ferrocyanure de potassium; par M. Terreil, etc., etc.... 418

Séance du 28 février. — Rapport sur le Mémoire publié par M. le capitaine Noble et par M. Abel, sur les substances explosives; par MM. Berthelot et le général Morin, rapporteur. — Sur l'explosion de la poudre, par M. Berthelot, au sujet du Mémoire de MM. Noble et Abel. — Recherches sur un sulfate qui paraît contenir un nouvel oxyde de manganèse; par M. Fremy. — Sur l'influence que la terre végétale exerce sur la nitrification des substances azotées; par M. Boussingault. — Sur le grisou; par M. Faye. — Sur une proposition faite par Bouguer, en 1726, pour renseignements à donner qui seraient utiles à la navigation; par M. de La Gournerie. — Sur l'huile d'*Elæccocca*; par M. S. Cloez. — M^me^ veuve Dupin présente l'ouvrage complet de M. Ch. Dupin, sur *la Force productive des nations*. — M. Lévêque fait hommage d'un ouvrage de F. Papillon, sur l'*Histoire de la philosophie moderne*. — Sur les propriétés antiseptiques du borax; par M. Schnetzler. — Sur la fabrication des superphosphates destinés à l'agriculture; par M. A. Millot. — Réclamation de M. J.-E. Abadie concernant le mécanisme d'une lampe électrique, présentée par M. Girouard, etc., etc.... 419

Séance du 6 mars. — Analyse des fumées blanches d'un haut-fourneau; par M. L. Grüner. — De l'action des sels biliaires sur le pouls; par MM. Feltz et Ritter. — Observations de M. Bouillaud. — Présentations de candidats pour les chaires du Muséum. — Sont présentés en première ligne : MM. Alphonse Milne-Edwards et Descloizeaux. — En seconde ligne : MM. Oustalet et Jannetaz. — Remise de l'élection pour la troisième chaire. — Les propos de M. Henri Vivien à ce sujet. — La critique de M. Francisque Sarcey sur un article de l'abbé Moigno paru dans les *Mondes* et dans l'*Univers*, sur le miracle de Josué..... 423

Séance du 12 mars. — Sur la crue de la Seine de février-mars 1876; par M. Belgrand. — Grande commission nommée pour faire choix de candidats parmi lesquels l'Académie nommera un associé libre pour remplacer feu Charles Wheatstone. — Sur un procédé d'application directe du sulfure de carbone contre le Phylloxera; par M. Alliès. — Même sujet, par MM. Crolas et F. Jobart. — Ce que disait, en 1875, M. Rohart, sur l'emploi direct à faire du sulfure de carbone. — Les cadeaux de M. Charavay, etc., etc..... 425

La brochure de M. Frémy sur les ferments..... 428

Lettre de M. Ch. Blondeau..... 428

Acide sulfurique..... 429

Procédé Faure et Kessler. — Rapport de M. Lamy..... 429

Statuts de l'Union des fabricants pour la protection internationale de la propriété industrielle et artistique, et la répression de la contrefaçon (marques, dessins ou modèles de fabrique, et beaux-arts)..... 431

REVUE DE PHYSIQUE

Par M. R. RADAU.

Phénomènes produits par le concours de deux sons.

On sait que deux sons peu éloignés de l'unisson s'affaiblissent et se renforcent tour à tour par une interférence périodique qui constitue le phénomène des *battements*; on sait aussi que les battements, lorsqu'ils sont très-rapides, sont remplacés par un son nouveau, le *son résultant*, dont la hauteur répond au nombre des battements virtuels ou coups de force que l'on entendrait, si l'oreille pouvait encore les séparer.

Les sons résultants, déjà connus de Sorge, Romieu, Tartini, vers le milieu du siècle dernier, ont été expliqués par Th. Young (1) comme un simple effet des battements multipliés, et cette théorie était généralement acceptée quand M. Helmholtz a prétendu la battre en brèche, en lui opposant des expériences nouvelles et une théorie qui ne laisse pas d'être subtile. M. Helmholtz affirme qu'il a pu entendre distinctement jusqu'à 132 battements, nombre qui dépasse de beaucoup celui des vibrations des sons les plus graves, et il en a conclu que les battements ne se changent pas en sons résultants. Selon lui, ces derniers sont un véritable phénoméne de perturbation, dû à des amplitudes de vibration exagérées; les forces élastiques n'étant plus dans ce cas simplement proportionnelles aux élongations des molécules, il faut introduire dans les équations les carrés de ces élongations, et il s'ensuit qu'à côté des deux sons primitifs on aura un cortége de sons secondaires correspondant à la somme ou à la différence des divers multiples des sons primaires. Dans ce cortége figurent les harmoniques de ces sons, — les *sons différentiels*, dont la hauteur est égale à la différence des sons primaires et qui correspondent aux sons résultants déjà connus, — les *sons d'addition*, dont la hauteur est égale à la somme des sons primaires, et qui sont beaucoup plus faibles que les précédents, etc. M. Helmholtz, ayant réussi à entendre les sons d'addition, prévus par sa théorie, y a vu un argument péremptoire contre l'ancienne théorie de Th. Young.

Les interférences, en effet, ne peuvent rendre compte que des sons résultants ordinaires, dont la hauteur est donnée par la différence des nombres de vibrations des sons primaires, tout comme le nombre des battements, quand ces battements peuvent être séparés par l'oreille. La formule

$$\sin 2\pi nt + \sin 2\pi n't = 2\cos\pi(n' - n)t \cdot \sin\pi(n' + n)t$$

explique, dans le cas le plus simple, la production de $n' - n$ coups de force par seconde, quand n, n' sont les nombres de vibrations doubles des deux sons; elle représente un son intermédiaire, de $\frac{n + n'}{2}$ vibrations, dont l'amplitude variable atteint $n' - n$ maxima par seconde; mais les minima d'intensité sont accompagnés chaque fois d'un changement de signe, ce qui distingue ce son fictif d'un son ordinaire.

Remarquons encore que cette formule ne peut s'appliquer qu'au cas où les deux sons s'éloignent peu de l'unisson. Que se passe-t-il lorsqu'on fait parler simultanément deux sons quelconques? On admettait qu'alors il se produisait encore un son résultant différentiel, qui, avec les sons primaires, donnait à son tour des sons résultants du second ordre, qui engendraient des sons résultants du troisième ordre, et ainsi de suite. Les sons résultants d'ordre supérieur, aussi bien que les harmoniques des sons primaires, pouvaient encore, disait-on, donner entre eux des battements.

En dépit des recherches de Riccati, Blein, Scheibler, Hallstrœm, Ohm, Rœber, Seebeck, de

(1) C'est Thomas Young qui a le premier, en 1807, indiqué le principe de la méthode graphique ou phonautographie (*A Course of lectures on Natural Philosophy*, t. 1, p. 190), et celui de la composition rectangulaire des mouvements vibratoires, *ibid.*, t. I^er^, p. 384 et 782. Planche XXV, fig. 344,

M. Vincent, de M. Helmholtz, ce sujet était resté enveloppé d'obscurité, car l'observation ne donne nullement ce cortége de sons résultants théoriques. Il y avait donc là une étude à faire, étude délicate, et qui exigeait non-seulement une oreille exercée, mais tout un attirail d'instruments coûteux. M. R. Kœnig n'a pas reculé devant les difficultés de l'entreprise, et, grâce à plusieurs années d'efforts continus, il a réussi à débrouiller complétement l'épineux problème des battements et des sons résultants. Disons tout de suite que les recherches du savant acousticien, qui forment le sujet d'un Mémoire inséré au dernier numéro des *Annales de Poggendorff*, établissent définitivement que les battements et les sons résultants ordinaires ne sont qu'un seul et même phénomène.

Comme les mouvements ondulatoires auxquels donnent naissance les sons musicaux sont, à vrai dire, composés de plusieurs séries d'ondes qui représentent des sons simples, de sorte qu'en faisant usage de sons musicaux on ne peut pas toujours décider si les phénomènes observés sont dus aux sons fondamentaux ou bien à leurs harmoniques, M. Kœnig a eu soin de choisir des sources sonores donnant, autant que possible, des sons simples.

Pour les sons graves, il a employé de très-gros diapasons, montés sur des supports de fer isolés, et placés en face de résonnateurs de grande dimension; pour les sons plus élevés, il n'a fait usage que de diapasons assez forts pour qu'il fût inutile de les renforcer. Voici la série des diapasons et des résonnateurs qui ont servi pour ces expériences, et qui figureront à l'Exposition universelle de Philadelphie :

1° Cinq diapasons donnant (sans poids mobiles) les notes sol_{-1}, ut_1, mi_1, sol_1, ut_2. Chacun des quatre derniers peut, à l'aide de curseurs, être baissé jusqu'à la note du diapason qui le précède immédiatement; le premier peut être baissé, par le même moyen, jusqu'à l'ut_{-1} de 64 vibrations simples; cette limite même peut encore être reculée en ajoutant des poids. Les positions des curseurs sur les cinq diapasons sont marquées par des traits pour chaque vibration simple depuis ut_{-1} jusqu'à ut_1, et pour chaque vibration double jusqu'à ut_2. Les branches du diapason le plus grave ont 35 millimètres d'épaisseur, 55 millimètres de largeur et une longueur de 75 centimètres ; les branches des quatre autres ont 39 millimètres d'épaisseur, 55 millimètres de largeur, et des longueurs qui varient de 70 à 49 millimètres. Ces cinq diapasons monstres pèsent ensemble 130 kilogrammes, sans les poids mobiles et les supports (1).

2° Huit diapasons échelonnés entre ut_2 et ut_4, et munis de curseurs qui permettent de les baisser.

3° Neuf diapasons donnant les notes de la gamme d'ut_4 et l'harmonique 7 d'ut_2.

4° Douze diapasons donnant la gamme d'ut_3, les harmoniques 11, 13 et 14 d'ut_2, et la note qui forme avec ut_4 l'intervalle 3 : 7.

5° Onze diapasons donnant la gamme d'ut_6 et les harmoniques 11, 13, 14 d'ut_5.

6° Deux séries de onze et de neuf diapasons respectivement, la première pour les notes comprises entre si_5 et ut_6, la seconde pour les notes comprises entre 7936 v. s. et 8193 v. s. (ut_7).

7° Trois paires de résonnateurs destinés à renforcer les sons depuis ut_4 jusqu'à ut_4. Ces résonnateurs sont des tubes de laiton, fermés par des pistons à vis qui permettent de les accorder avec une précision absolue pour la note qu'il s'agit d'observer ; ils sont montés sur des pieds de fer. A l'orifice de chaque résonnateur peuvent être fixées deux plaques latérales pour éviter la perte d'intensité dans les cas où les poids mobiles empêchent d'approcher les diapasons assez près de cet orifice. En outre, chaque piston est perforé près de la vis qui le traverse et qui le fait mouvoir, et le trou est garni d'un petit tube qui reste ordinairement fermé, mais que l'on peut ouvrir afin de mettre l'oreille, par un tube de caoutchouc, en communication directe avec la masse d'air à l'intérieur du résonnateur. Les deux résonnateurs les plus graves sont des tubes cylindriques de 30 centimètres de diamètre et de $1^m.15$ de longueur (2).

---

(1) Le gros diapason de la Sorbonne est beaucoup plus petit.

(2) Deux résonnateurs de bois, d'une longueur de 2 mètres, pour les sons les plus graves, n'ont guère été employés.

Supposons maintenant qu'on fasse vibrer en face de son résonnateur le diapason qui donne le son grave ut_1 (128 vibr. s.), et qu'à côté de lui on produise de la même manière un autre son qu'on élève peu à peu en partant de l'unisson parfait. Les battements, qui se font entendre dès qu'on s'écarte de l'unisson, deviendront de plus en plus rapides. Quand le son dont on fait varier la hauteur arrive à 152 ou 156 vibrations, les battements, qui jusque là s'entendaient distinctement au nombre de 12 à 14, commencent à produire l'effet d'un roulement qui s'accélère de plus en plus à mesure qu'on approche de l'intervalle de quarte (172 v. s., 22 battements), mais sans perdre son caractère simple. Dès qu'on dépasse la quarte, on entend un ronflement confus, mais toujours très-fort, qui continue jusqu'au delà de la quinte et ne commence à se débrouiller que lorsqu'on approche de la sixte, vers 212 ou 216 v. s., où l'on entend de nouveau un roulement simple, quoique encore très-rapide. Ce roulement se ralentit assez entre la sixte et la septième pour que, dans le voisinage de 232 ou 236 v. s., on puisse déjà compter 12 et même 10 coups séparés ; sur la septième ($si = 240$ v. s.) on en compte 8, vers 244 v. s. il n'y en a plus que 6, et le nombre des battements diminue ainsi jusqu'à l'octave (256 v. s.), où ils disparaissent.

Les nombres de vibrations des sons primaires pouvant être lus directement sur les branches des diapasons, on constate aisément que la fréquence des battements que l'oreille distingue dans le voisinage de l'unisson s'exprime par la différence des nombres de vibrations doubles des sons primaires, et celle des battements que l'on compte dans le voisinage de l'octave par la différence des vibrations doubles du plus élevé des deux sons et de l'octave aiguë du plus grave.

Ces résultats peuvent se résumer comme il suit : Tout intervalle $n : n'$ (plus petit que l'octave) donne naissance à deux sortes de battements dont la fréquence s'exprime par les restes positif et négatif de la division $\frac{n'}{n}$, c'est-à-dire par les deux nombres m et $m' = n - m$ qu'on obtient en faisant

$$n' = n + m = 2n - m'.$$

Pour abréger, nous appellerons les battements m *battements inférieurs* et les battements m' *battements supérieurs*. Lorsqu'on fait varier l'intervalle à partir de l'unisson jusqu'à l'octave, la fréquence des battements inférieurs augmente depuis zéro jusqu'à n, tandis que celle des battements supérieurs diminue depuis n jusqu'à zéro. Près de la quinte, les deux sortes de battements se confondent, leur fréquence ayant alors pour expression $\frac{n}{2}$. Tant que la différence m des deux sons est beaucoup plus petit que $\frac{n}{2}$, on n'entend que les battements inférieurs m; lorsque m est beaucoup plus grand que $\frac{n}{2}$, on n'entend que les battement supérieurs m' ; enfin, quand m approche de $\frac{n}{2}$, les deux espèces de battements s'entendent à la fois.

Les battements inférieurs ont plus d'intensité que les battements supérieurs; c'est pourquoi l'oreille les perçoit jusqu'à une plus grande distance au-dessus de la quinte que celle où les battements supérieurs cessent d'être entendus au-dessous du même point.

Dans l'octave que nous avons prise comme exemple (128 — 256 v. s.), il est très-difficile de démêler, au milieu du vacarme confus des battements inférieurs et supérieurs qui se font entendre dans le voisinage de la quinte, le rhythme particulier à chacun de ces deux espèces de battements, les nombres des coups de force m et m' étant l'un et l'autre assez grands pour produire séparément l'effet d'un roulement continu. M. Kœnig n'a réussi à percevoir nettement et à séparer par l'oreille les deux espèces de battements pendant leur coexistence qu'en prenant pour son fondamental des intervalles un son beaucoup plus grave encore, à savoir le *mi* de 80 v. s.

Le gros diapason qui donnait cette note portait, fixée à l'une de ses branches, une plaque de bois large de 24 et haute de 40 centimètres. Un fort électro-aimant installé entre les deux branches permettait d'obtenir des oscillations de 12 à 15 millimètres d'amplitude. C'est contre

cette plaque qu'on tient l'oreille pendant qu'on en approche plus ou moins un autre diapason, muni de curseurs, qu'on tient librement à la main. Si alors on élève peu à peu la note du diapason auxiliaire à partir de 80 v. s., les battements, que l'oreille perçoit d'abord comme des coups séparés, se confondent bientôt et deviennent un roulement, puis un ronflement confus qui se continue jusqu'au delà de la quinte (20 battements). Vers 144 v. s., où l'on a 32 battements inférieurs et 8 battements supérieurs, ces derniers commencent déjà à devenir nettement perceptibles. Vers 148 v. s. ($m = 34$, $m' = 6$), on entend distinctement les 6 battements supérieurs à côté du roulement formé par les 34 battements inférieurs. On peut se faire une idée assez juste de l'impression produite par la coexistence des deux espèces de battements, en faisant vibrer la langue comme pour prononcer un *r* pendant qu'on pousse l'air au dehors en haletant.

Jusqu'à présent, nous n'avons parlé que des intervalles plus petits que l'octave. Si l'on dépasse l'octave (128 : 256), on entend d'abord des battements séparés, puis un roulement continu qui, vers 296 v. s., devient un ronflement confus. Vers 334 v. s., le concours des deux sons ne produit plus qu'une impression de dureté, de rudesse ; mais dès qu'on atteint 344 v. s., le roulement reparaît très-distinct, quoique rapide ; il se ralentit bientôt, et vers 360 v. s. l'oreille commence à séparer les battements ; ils disparaissent lorsqu'on arrive au *sol* de 384 v. s., qui est la douzième (1 : 3) du son fondamental. Ici encore, nous avons des battements inférieurs m et des battements supérieurs m' déterminés par l'équation :

$$n' = 2n + m = 3n - m'$$

et les battements m s'entendent seuls dans le voisinage de l'octave, les battements m' dans le voisinage de la douzième ; ils se confondent quand m approche de $\frac{n}{2}$, dans le voisinage de l'intervalle $2 : 5$ ($mi = 320$ v. s.). Seulement les battements sont ici plus faibles que pour les intervalles plus petits que l'octave.

Nous ne pousserons pas plus loin le détail de ces observations ; nous avons hâte de les résumer. Qu'il nous suffise de dire que les mêmes phénomènes se répètent avec une intensité moindre, il est vrai, pour les intervalles harmoniques suivants. Dans des conditions favorables, une oreille exercée distingue encore quelques battements sur l'intervalle $ut_1 : mi_4$ ($1 : 10$). Enfin, des résultats analogues s'obtiennent en prenant successivement pour son fondamental des intervalles l'*ut* de 256, de 512, de 1024, de 2048 v. s., et ainsi de suite.

Deux sons simples n, n' battent lorsque n' n'est pas divisible par n (on suppose $n' > n$). Le nombre des battements est égal aux deux restes de la division $\frac{n'}{n}$, c'est-à-dire aux deux nombres m et $m' = n - m$ qu'on obtient en faisant :

$$n' = hn + m = (h + 1)n - m'.$$

Tout se passe donc comme si les battements inférieurs m et les battements supérieurs m' étaient dus aux deux harmoniques h et $h + 1$ du son grave n, entre lesquels tombe le son aigu n'.

Quand le reste en est beaucoup plus petit que $\frac{n}{2}$, on n'entend que les battements inférieurs m ; quand m est beaucoup plus grand que $\frac{n}{2}$, on n'entend que les battements supérieurs m' ; enfin, quand $m = m' = \frac{n}{2}$, les deux espèces de battements s'entendent à la fois.

Les battements des intervalles harmoniques $n : hn$ (troublés par un reste m) peuvent encore être observés jusqu'à $h = 8$ ou même $h = 10$. Ils s'expliquent simplement par le mode de superposition des deux sons primaires, sans qu'on ait besoin de faire intervenir des sons résultants intermédiaires, que l'observation ne décèle pas.

On a supposé jusqu'à présent que des battements ne pouvaient être produits directement que par deux sons voisins de l'unisson, et que les battements de tous les intervalles plus larges étaient dus à l'intervention de sons résultants d'ordres supérieurs. D'après cette manière de voir, les deux battements très-distincts de l'intervalle $ut_1 : ut_4$, que l'on obtient

quand la note aiguë est baissée de 2 vibrations doubles, seraient donc produits de la façon suivante. Le son fondamental n donnerait :

Avec	$8n$	$-$	2	le son résultant	$7n$	$-$ 2
—	$7n$	$-$	2	—	$6n$	$-$ 2
—	$6n$	$-$	2	—	$5n$	$-$ 2
—	$5n$	$-$	2	—	$4n$	$-$ 2
—	$4n$	$-$	2	—	$3n$	$-$ 2
—	$3n$	$-$	2	—	$2n$	$-$ 2
—	$2n$	$-$	2	—	n	$-$ 2
—	n	$-$	2	—	deux battements.	

Or, de tous ces sons intermédiaires, on ne découvre aucune trace; de plus, l'ut_4 de 1020 v. s. possède une intensité relativement si faible au moment où ses battements avec le son fondamental s'entendrait avec le plus de netteté, qu'il semble impossible d'admettre qu'il puisse donner avec un autre son quelconque un son résultant encore perceptible à l'oreille; encore moins s'expliquerait-on qu'il pût donner naissance à toute une série de sons résultants.

Il paraît donc plus simple, et même nécessaire, de supposer que les battements des intervalles musicaux sont produits, comme ceux de l'unisson, par la composition directe des ondes sonores. Pour le mettre en évidence, M. Kœnig a exécuté la combinaison graphique des vibrations pour les intervalles $n : hn$ et $n : hn + 2$ à l'aide de son appareil bien connu. Si l'on examine le caractère général de ces courbes, on trouve que les battements des intervalles impairs 1 : 3, 1 : 5... sont marqués, aussi bien que ceux de l'unisson 1 : 1, par des maxima et des minima périodiques de l'amplitude. Dans les courbes des intervalles pairs 1 : 2, 1 : 4,... on voit toujours alterner, pour ainsi dire, un maximum de compression avec un maximum de dilatation, comme dans les ondes progressives ordinaires; on pourrait donc en quelque sorte considérer chaque période complète comme une seule onde composée, et le fait que de telles ondulations de l'air sont perçues séparément comme des battements n'a rien qui doive nous étonner, puisque les sons des grands tuyaux d'orgues qui forment l'octave de 32 pieds s'entendent parfaitement comme des coups séparés, et qu'on reçoit encore l'impression d'une série de coups séparés en approchant l'oreille des branches d'un grand diapason qui fait moins de 32 vibrations doubles par seconde.

Ces résultats ne sont point en désaccord avec la théorie, si nous admettons que les battements résultent de la coïncidence, *plus ou moins parfaite*, des maxima de même signe. Prenons deux sons n, n', dont les phases sont respectivement zéro et une fraction a. Après un temps $\frac{1}{n}$, le premier a fait une vibration complète, et le second en a fait $\frac{n'}{n}$; sa phase est devenue $\frac{m}{n} + a$, en désignant par m le reste de la division $\frac{n'}{n}$. Après le temps $\frac{x}{n}$, correspondant à x vibrations complètes du son n, la phase du son n' est devenue $\frac{xm}{n} + a$. Toutes les fois que cette phase approche d'un nombre entier k, il y aura coïncidence plus ou moins parfaite et battement. Les battements correspondent donc aux valeurs de x pour lesquelles l'équation $\frac{xm}{n} + a = k$ ($k = 1, 2, 3, \ldots$) se trouve approximativement remplie.

Si les coïncidences étaient rigoureuses, cette équation serait strictement exacte, et donnerait $x = \frac{(k - a)n}{m}$, ce qui suppose que $(k - a)n$ est divisible par m. Mais, en général, la division donnera un quotient q et un reste r,

$$\frac{(k - a)n}{m} = q + \frac{r}{m} = q + 1 - \frac{r'}{m}$$

et on pourra satisfaire à l'équation en question d'une manière approchée en prenant pour x les nombres q et $q + 1$, car on aura ainsi :

$$\begin{cases} q\dfrac{m}{n} + a = k - \dfrac{r}{n}, \\ (q+1)\dfrac{m}{n} + a = k + \dfrac{r'}{n}. \end{cases}$$

Après les temps $\frac{q}{n}$ et $\frac{q+1}{n}$, la phase du son n' sera donc respectivement $-\frac{r}{n}$ et $+\frac{r'}{n}$, c'est-à-dire une petite fraction. Le milieu du battement tombera entre ces deux instants, dont la moyenne est représentée à très-peu près par $\frac{k-a}{m}$. L'intervalle entre deux battements k et $k+1$ est donc égal à $\frac{1}{m}$, d'où il suit qu'il y aura m battements par seconde.

Le même raisonnement s'applique au reste négatif m' de la division $\frac{n'}{n}$; on n'a qu'à écrire partout $-m'$ à la place de $+m$.

Lorsqu'on entre dans les octaves élevées, les battements se transforment en *sons résultants* dès que leur nombre dépasse une certaine limite, pourvu que les sons primaires aient une intensité suffisante. Ainsi les sons primaires ut_1, si_1 (8 : 15) donnent huit battements supérieurs; mais les sons ut_5, si_5, donnent le *son résultant supérieur* ut_2, dont la hauteur correspond au nombre des battements supérieurs de cet intervalle ($m' = 128$). De même, si nous considérons l'intervalle 4 : 15, les sons qui le composent donneront le résultant supérieur $16 - 15 = 1$ chaque fois que le nombre absolu de vibrations, qui est représenté ici par 1, sera assez grand pour constituer un son; dans le cas contraire, on entendra des battements séparés ou un roulement continu.

Nous pouvons maintenant généraliser la règle donnée plus haut pour le calcul des battements, et la formuler ainsi :

Pour avoir les sons résultants dans les octaves aiguës, ou les nombres des battements séparés dans les octaves graves, il faut prendre les différences des nombres de vibrations doubles du *son primaire aigu et des deux harmoniques du son grave entre lesquels tombe le son aigu*, — et non pas, comme on l'admettait jusqu'ici, simplement la différence des vibrations doubles des deux sons primaires.

Si, par exemple, nous considérons l'intervalle 4 : 9 pris dans une octave suffisamment élevée, les sons primaires donnent le résultant inférieur $9 - 8 = 1$, tandis qu'il n'y a pas trace du son $9 - 4 = 5$. De même l'intervalle 2 : 5 donne le résultant inférieur $5 - 4 = 1$, et nullement le son $5 - 2 = 3$. L'intervalle 4 : 11, formé par l'*ut* de 2048 v. s. et un son de 5632 v. s., ne donne jamais le son résultant de 3584 v. s. qui correspond à la différence $11 - 4 = 7$; en revanche on entend le *sol* de 1536 v. s. et l'*ut* de 512 v. s., qui représentent, le premier le résultant inférieur ($m = 3$), le second le résultant supérieur ($m' = 1$).

Des deux sons résultants ou des deux espèces de battements, le son ou les battements m s'entendent seuls quand m est beaucoup plus petit que $\frac{n}{2}$; au contraire on n'entend que le son ou les battements m' quand m est beaucoup plus grand (par suite m' beaucoup plus petit) que $\frac{n}{2}$. En un mot, on n'entend que le son ou les battements qui correspondent à l'un des deux restes m, m' de la division $\frac{n'}{n}$ lorsque ce reste est beaucoup plus petit que l'autre; on les entend à la fois quand les deux restes approchent de l'égalité, ce qui a lieu lorsqu'ils diffèrent peu de $\frac{n}{2}$. Ainsi l'intervalle 8 : 9 ne fait entendre que le résultant inférieur 1, ou les battements inférieurs correspondants; on n'entend pas le résultant supérieur 7; l'intervalle 8 : 15 ne donne que le résultant supérieur 1, on n'entend pas le résultant inférieur 7. Mais l'intervalle 8 : 13 fait entendre à la fois le résultant inférieur 5 et le résultant supérieur 3.

Les deux sons résultants d'un intervalle, lorsqu'ils sont très-forts, *battent* comme feraient

deux sons primaires, et, si les battements sont très-nombreux, il se produit un *son résultant secondaire*. Ainsi, lorsque $m = \frac{n}{2} + 1$, on a $m' = \frac{n}{2} - 1$, et les sons m, m' donnent ensemble 2 battements. Le résultant supérieur est à l'octave aiguë du résultant inférieur quand $m = \frac{n}{3}$, ce qui a lieu pour les intervalles 3 : 4, 3 : 7, etc.; l'inverse a lieu pour les intervalles 3 : 5, 3 : 8, etc. Dans ces cas, on obtient 3 battements secondaires quand m est altéré d'une vibration double, etc. Généralement parlant, toutes les fois que le plus aigu des deux sons résultants m, m' est altérée d'une vibration double, il en résulte deux battements pour les intervalles 2 : 3, 2 : 5, 2 : 7, ..., trois pour les intervalles 3 : 4, 3 : 7, ... et 3 : 5, 3 : 8, ..., quatre pour les intervalles 4 : 5, 4 : 9, ... et 4 : 7, 4 : 11, ... De tous ces battements secondaires, M. Kœnig a pu, grâce aux sons très-forts dont il faisait usage, observer surtout ceux qui correspondent à l'unisson, à l'octave et à la douzième, formés par les résultants inférieur et supérieur. Quand les sons résultants sont très-intenses, ils peuvent même donner, comme nous l'avons déjà dit, des résultants secondaires. Ainsi les deux sons primaires 4096 et 5632 (8 : 11) font d'abord entendre distinctement un *sol* de 1536 v. s. et un *mi* de 2560 v. s., puis ces deux résultants primaires engendrent un résultant secondaire, qui est l'*ut* de 1024 v. s. On obtient le même effet avec les deux sons 4096 et 6656 (8 : 13), qui ont les mêmes résultants que la combinaison précédente, à cela près que les nombres m et m' se trouvent intervertis.

On peut dire, en thèse générale, que, plus les battements secondaires sont faibles, moins il sera permis de dépasser un certain nombre pour qu'ils soient encore perçus. Il ne faut donc pas oublier qu'une altération du son auxiliaire égale à une vibration double suffit à produire 2, 3 ou 4 battements secondaires; dans beaucoup de cas, l'existence des battements secondaires doit rester inaperçue par cette seule raison que l'intervalle musical qui les produit a été altéré trop fortement. — On s'assure d'ailleurs facilement que ces phénomènes secondaires s'expliquent encore de la manière la plus naturelle par la théorie qui vient d'être présentée, tandis que, d'après l'ancienne théorie, qui ne connaît que des sons résultants déterminés par la différence des sons primaires, il faudrait recourir à toute une série de sons résultants fictifs dont l'oreille ne découvre aucune trace.

La théorie que M. Helmholtz a voulu substituer à l'ancienne ne saurait davantage rendre compte des phénomènes observés. M. Helmholtz trouve que, lorsque les vibrations cessent d'être infiniment petites, deux sons primaires n, n' donnent naissance aux sons $2n$, $2n'$, ..., $n' - n$, $n' + n$, $2n - n'$, ... Les *sons différentiels* ($n' - n$) coïncident avec les sons résultants ordinaires, prévus par l'ancienne théorie; les *sons d'addition* ou additionnels ($n' + n$) sont d'une espèce nouvelle, et M. Helmholtz les considère comme un grand argument en faveur de son hypothèse. Mais M. Kœnig montre que les sons différentiels aussi bien que les sons d'addition, que nous comprendrons désormais sous la dénomination commune de *sons de combinaison*, constituent un phénomène complétement différent de celui des *sons résultants*, lesquels n'ont d'autre origine que les battements.

Les *sons différentiels* coïncident avec les sons résultants dans le cas où l'on observe le résultant inférieur d'un intervalle plus petit que l'octave; dans ce cas, en effet, le reste m est égal a la différence $n' - n$. Mais les résultants supérieurs des intervalles plus petits que l'octave, et les deux résultants des intervalles plus larges, ne dépendent nullement de la différence $n' - n$, et nous avons déjà constaté qu'on les entend seuls, tandis qu'on n'entend point le son différentiel $n' - n$. Ainsi l'intervalle de 8 : 15 ne donne d'ordinaire que le résultant supérieur 1, et pas du tout le son 7; l'intervalle 4 : 9 donne le résultant inférieur 1 et pas du tout le son 5. Il s'ensuit qu'en tout cas les sons différentiels doivent être infiniment plus faibles que les sons résultants nés des battements; cependant ils existent, car M. Kœnig a pu les observer d'une manière qui ne laisse pas de doute, en formant les intervalles en question avec des sons moins élevés dont la persistance plus grande lui permettait d'avoir recours à des diapasons auxiliaires qui donnaient un nombre déterminé de battements avec les sons dont il s'agissait de constater l'existence. En faisant, par exemple, vibrer les gros diapasons ut_3 et si_3 (8 : 15) devant les résonnateurs, il entendait d'abord le ronflement vigou-

reux des 32 battements supérieurs; mais, dès qu'il approchait de l'oreille un diapason auxiliaire de 440 v. s., il distinguait nettement les 4 battements du son 7.

Pour ce qui est des sons additionnels, M. Helmholtz a fait remarquer déjà qu'on ne les entend facilement que dans des conditions très-favorables, notamment à l'aide de l'harmonium et de la sirène polyphone. Or le simple fait que, dans le concours de deux sons d'une sirène, par exemple, on entend parfois des notes dont la hauteur est égale à la somme des hauteurs des notes fondamentales, ce fait, à lui seul, ne prouve point encore l'existence des sons d'addition. En effet, la sirène ne fournit pas des sons simples : elle émet des sons musicaux riches en harmoniques, et il est facile de s'assurer que les sons résultants dus aux harmoniques suffisent à rendre compte de la production de notes dont la hauteur est la somme des hauteurs des notes fondamentales des sons primaires.

On pourrait s'étonner que, parmi les résultants des harmoniques de deux sons, l'observation eût révélé précisément ceux dont les nombres de vibrations sont égaux à la somme des nombres correspondants des deux notes fondamentales, tandis que beaucoup d'autres harmoniques devraient également faire entendre des sons résultants. A cela, il faut répondre que des sons résultants d'harmoniques qui diffèrent du son additionnel s'entendent effectivement très-souvent, ensuite que le nombre de ces sons résultants, qui peuvent encore être observés, est loin d'être aussi considérable qu'on pourrait le supposer à première vue, parce que la plupart coïncident avec les harmoniques eux-mêmes.

Lorsqu'on veut être sûr d'avoir affaire à des sons additionnels de sons primaires simples, il faut donc renoncer à se servir de la sirène polyphone comme des tuyaux à anche et revenir à l'emploi des diapasons. Avec les gros diapasons dont M. Kœnig a fait usage, les sons additionnels ont une intensité suffisante pour être perçus directement, sans qu'on ait besoin d'employer des fourchettes auxiliaires qui battent avec les sons qu'il s'agit de reconnaître. Ainsi la combinaison $ut_3 : sol_3$ (2 : 3) donne distinctement le mi_4 (5) qui, à son tour, forme avec l'*ut* et le *sol* les sons additionnels de second ordre 7 et 8, lesquels se révèlent par leurs battements avec les diapasons auxiliaires choisis. Ce sont généralement les intervalles comprenant le son fondamental ut_3 qui conviennent le mieux pour l'observation des *sons de combinaison*, parce que d'une part le ronflement des battements ne vient plus guère troubler ici la perception, et que d'autre part les sons résultants sont ici très-graves et très-faibles.

L'existence des sons de combinaison peut donc être constatée lorsqu'on fait résonner ensemble deux sons simples d'une certaine intensité; mais ils sont incomparablement plus faibles que les sons résultants. Il s'ensuit que, lorsque le concours de sons musicaux produit des sons égaux à leur somme, ce sont probablement dans la plupart des cas des résultants de leurs harmoniques.

Les sons de combinaison, pas plus que les sons résultants, ne sont jamais renforcés par les résonnateurs.

Dans ce qui précède, on a vu comment se manifestent les sons résultants, et que toujours ils sont déterminés par les battements virtuels que peut donner un intervalle. Il s'agit maintenant de savoir si la nature des battements permet de supposer, avec Th. Young, qu'ils peuvent donner naissance à un son. C'est là ce que M. Kœnig a entrepris de démontrer.

Il fallait d'abord écarter diverses objections que M. Helmholtz a soulevées contre cette hypothèse. M. Helmholtz affirme, par exemple, que des battements de sons simples, sans intervention d'harmoniques ou de sons résultants, se produisent seulement lorsque les deux sons primaires forment un intervalle relativement petit, et que les battements perdent leur netteté dès que l'intervalle approche d'une tierce mineure. Or, avec des sons graves suffisamment forts, nous avons vu que les battements primaires sont encore perçus pour des intervalles beaucoup plus larges. Dans toute l'octave $ut_1 - ut_2$, on ne trouve pas un seul intervalle qui ne les fasse pas entendre distinctement, et on suit les battements inférieurs jusqu'au delà de la quinte; on les entend jusqu'à la septième dans l'octave qui précède celle-ci. En opérant avec des diapasons d'une force convenable, on constate, d'une part, que des sons graves suffisamment forts font entendre des battements sur des intervalles très-larges, et de l'autre, que des sons aigus suffisamment faibles ne font plus entendre de battements sur des intervalles très-petits.

Il n'y a donc, au point de vue des battements, aucune différence essentielle entre les intervalles grands ou petits, et il en est de même au point de vue des sons résultants. Deux diapasons si_5, ut_6 (15 : 16) font entendre, pour une certaine intensité de leurs sons, le ronflement des 128 battements, mais en même temps le son résultant ut_2, de même qu'avec un ut_3 et un sol_3 très-fort, on entend, en dehors de la dureté produite par les battements, un faible ut_2. La production des sons résultants très-graves est surtout facile avec des diapasons d'environ 8000 v. s. Ainsi on trouve :

Diapasons.	Intervalle.	Battements =	Son résultant.
7936 : 8192	31 : 32	128	ut_2
8064 : —	63 : 64	64	ut_1
8128 : —	127 : 128	32	ut_{-1}

En même temps que les sons résultants, on entend toujours ici le ronflement, ou, pour nous servir d'un mot qui convient mieux à ces sons aigus, le susurrement des battements; pour entendre ces derniers seuls, on n'a qu'à éloigner les deux diapasons de l'oreille.

Ces expériences prouvent donc qu'avec des sons primaires d'une intensité suffisante 32 battements produisent déjà un son, — que les battements peuvent être perçus jusqu'au nombre d'environ 128 avec des intervalles d'une largeur quelconque, — enfin qu'entre ces deux limites les battements et les sons résultants sont entendus en même temps. Il s'agit maintenant de savoir si les mêmes résultats peuvent s'obtenir avec de simples chocs ou impulsions primaires.

Or on sait déjà, en premier lieu, que 32 chocs peuvent donner naissance à un son. Que d'un autre côté l'oreille peut discerner au-delà de 100 impulsions par seconde, c'est ce que M. Kœnig démontre à l'aide d'une roue dentée à 128 dents. Lorsqu'on appuie fortement sur ces dents une lame élastique de bois dur, et qu'on augmente graduellement la vitesse de rotation, les chocs séparés se fondent bientôt en un ronflement qui persiste encore quand la roue fait déjà un tour par seconde, mais en outre on entend l'*ut* de 256 v. s. Si l'on substitue à la lame de bois un fragment pointu de carton, le ronflement ne s'entend presque plus, et le son continu devient au contraire plus distinct. Il y a donc ici analogie évidente entre les chocs et les battements.

La coexistence du bruit des chocs séparés et du son qui résulte de leur succession, aussi bien que la disparition finale du bruit, s'expliquent d'ailleurs facilement à l'aide de l'hypothèse de M. Helmholtz sur l'audition, d'après laquelle il existe dans l'oreille, d'une part des appendices élastiques dont les vibrations s'éteignent très-vite, lesquels sont particulièrement aptes à la perception des secousses brusques et rapides, et de l'autre des corps élastiques dont les vibrations persistent davantage, lesquels sont plus spécialement destinés à la perception des sons musicaux. Rien n'empêche évidemment que les deux systèmes de fibres élastiques ne puissent être affectés en même temps par le mouvement résultant du choc de la lame contre les dents de la roue.

M. Helmholtz a encore remarqué que deux sons qui battent peuvent être comparés à un son unique dont l'intensité varie périodiquement, et que les battements et les intermittences non-seulement sont des phénomènes semblables entre eux, mais que les uns et les autres produisent, pour une fréquence donnée, le genre de bruit qu'on appelle ronflement (1). Or cette analogie va plus loin, car les intermittences, tout, aussi bien que les chocs primaires, se transforment en un son quand leur nombre et leur intensité atteignent certaines limites. On s'en assure facilement à l'aide d'un disque percé d'une série circulaire de trous, que l'on fait tourner devant un diapason. M. Kœnig a employé plusieurs disques avec 16, 24 et 32 trous de 2 centimètres de diamètre Mais, pour que le *son d'intermittence*, dont la hauteur correspond au nombre des interruptions, devienne nettement perceptible, il faut qu'au moins une onde entière passe à travers chaque trou; la condition la plus favorable à sa production, c'est probablement que toute une série d'ondes passe par chaque orifice, et cette condition est

(1) *Théorie physiologique de la musique*, traduite par M. Guéroult, p. 183 et 213.

remplie quand le nombre des vibrations doubles du diapason est beaucoup plus grand que celui des intermittences.

Lorsqu'on fait tourner un de ces disques avec une vitesse telle que 128 trous par seconde défilent devant l'oreille, un ut_2 de 128 v. d. se produit déjà avec un diapason qui donne l'ut_4 de 512 v. d., seulement le son est faible et se trouve dominé par les deux *sons de variation*, qui dépendent de la somme et de la différence des intermittences et des vibrations doubles du diapason (dans ce cas, le *sol* de 384 v. d. et le *mi* de 640 v. d.). Lorsqu'on remplace le diapason par d'autres diapasons de plus en plus élevés, en conservant toujours la même vitesse de rotation, le son d'intermittence ut_2 devient de plus en plus fort et distinct, tandis que les sons de variation s'effacent. (Ces derniers sont au contraire très-distincts avec les diapasons plus graves, lorsqu'on intercale entre le diapason et le disque un tuyau de résonnance d'un calibre égal à celui des trous.)

Dans cette expérience, c'est un son d'intensité par elle-même constante qui est transmis à l'oreille d'une manière intermittente ; mais on peut aussi obtenir un son d'intermittence avec un son d'intensité périodiquement variable. M. Kœnig a construit à cet effet des disques de sirène, percés de séries circulaires de trous équidistants, mais de diamètres périodiquement croissants et décroissants ; on souffle contre le disque par un porte-vent d'un calibre égal à celui des trous les plus larges.

L'un de ces disques avait trois séries concentriques de trous équidistants, chacune de 96 trous dont le diamètre variait dans la première série seize fois depuis 1 millimètre jusqu'à 6 millimètres, dans la seconde douze fois, et dans la troisième huit fois. En promenant sur le disque un porte-vent d'un calibre de 6 millimètres, on entendit, distinctement, pour une vitesse de rotation de 8 tours par seconde, d'abord le son aigu des 96 trous ($sol_4 = 768$ v. d.), puis les trois sons graves correspondant aux périodes des trois cercles, à savoir l'ut_2, le sol_1 et l'ut_1 (128, 96 et 64 v. d.).

Une série d'impulsions isolées d'intensité périodiquement variable offre donc une grande analogie avec les sons qui battent, en ce qui concerne la transformation des maxima d'intensité en sons continus. Toutefois on ne saurait dire qu'une série de 96 chocs isochrones dont l'intensité croît et décroît seize fois, représente exactement le concours de deux sons qui donnent 16 battements, car on n'entend point les deux sons primaires (ce seraient ici les sons 88 et 104). La différence tient évidemment à ce que l'ensemble de deux sons a, b voisins de l'unisson équivaut à un son de hauteur moyenne $\frac{a+b}{2}$ dont l'intensité non-seulement croît et décroît périodiquement, mais *change de signe* une fois pendant chaque battement, comme on l'a déjà fait remarquer plus haut. Les maxima de compression du son moyen ne sont donc isochrones que pour les périodes impaires, et ils sont remplacés par les maxima de dilatation dans les périodes paires.

Afin de reproduire ces conditions dans les impulsions primaires, M. Koenig a d'abord représenté exactement sur un disque, par une série circulaire de trous de grandeur variable, les compressions de toutes les vibrations successives du son moyen. Le concours de deux sons de 80 et 96 v. d. donne un son moyen de 88 v. d., dont l'intensité varie 16 fois par seconde ; mais le changement de signe de cette intensité fictive fait que les maxima de compression de la dernière onde du battement k et de la première du battement $k+1$ sont écartés, non pas d'une longueur d'onde complète, mais d'une longueur d'onde et demie. M. Kœnig divisa donc le cercle en 176 parties, et perça des séries de cinq trous de grandeur croissante et décroissante aux divisions :

$$1, 3, 5, 7, 9, — 12, 14, 16, 18, 20, — 23, 25, 27, 29, 31, — \ldots$$

Avec ce disque, il obtint effectivement, à côté du son 88 et du son très-fort 16, les deux sons 80 et 96, mais très-faibles et difficiles à observer.

Il eut alors recours à un autre moyen, qui fut d'imiter directement le changement de phase apparent dans le passage d'un battement à l'autre, en soufflant tour à tour des deux côtés opposés du disque. Deux cercles concentriques très-rapprochés ayant été divisés en 88 parties, on disposa alternativement sur l'un et sur l'autre les séries de trous en réunis-

sant toujours deux périodes formant ensemble 11 trous. On perça donc les divisions dans l'ordre suivant :

1. 2, 3, 4, 5, 6, ... 12, 13, 14, 15, 16, 17, ...
. . . . . 6, 7, 8, 9, 10, 11, ... 17, 18, 19, 20, 21, 22

En soufflant à la fois contre ces deux séries de trous par deux porte-vent placés des deux côtés du disque, on obtenait pendant chaque rotation 88 impulsions dont l'intensité variait et changeait de signe comme l'intensité fictive du son moyen. Par ce dispositif, les deux sons 80 et 96 s'obtiennent avec une netteté beaucoup plus grande, à côté des sons 88 et 16. Cette expérience prouve, d'une manière saisissante, que das *maxima d'intensité* peuvent très-bien se changer en un son continu, d'où il suit que les battements peuvent bien devenir des sons résultants.

M. Tyndall avait opposé à l'hypothèse d'Young la faible intensité des sons résultants. En effet, les amplitudes des battements étant doubles de celles des sons primaires, on devrait, dit M. Tyndall, entendre les sons résultants des sons les plus faibles, s'ils avaient réellement pour origine les battements ; or on ne les entend plus avec des sons faibles. Ce raisonnement suppose tacitement que les intensités ne dépendent que des amplitudes ; or il est loin d'en être ainsi. De quelques expériences provisoires, M. Kœnig conclut qu'avec la même amplitude le son ut_2 a une intensité physiologique quatre fois plus grande que l'ut_1 ; leur intensité devient égale quand le son grave a une amplitude quatre fois plus grande. D'après cela, il est clair que les sons résultants, étant plus graves que les sons primaires, ont par cela même une intensité beaucoup moindre, et l'argument tiré de leur faiblesse relative se trouve écarté.

En somme, les recherches de M. Kœnig établissent que les battements sont les restes de division de l'intervalle considéré, et que les sons résultants ont pour origine les battements.

Diapason à son variable.

La sirène double de M. Helmholtz fournit, on le sait, le moyen d'obtenir deux sons avec une différence de phase voulue et même de modifier à volonté l'intervalle de ces sons pendant qu'ils se produisent. Or, dans beaucoup de cas, il serait désirable de pouvoir substituer aux sons complexes de la sirène les sons à peu près simples du diapason ; il faudrait donc pouvoir faire varier à volonté et la tonalité et la phase d'une fourchette d'acier.

Voici de quelle manière ingénieuse M. Kœnig a résolu le problème : Les branches très-épaisses d'un diapason vertical sont forées dans le sens de la longueur, et les deux canaux sont réunis par une forure transversale qui traverse le talon, et dont les orifices ont été bouchés par deux tampons. La cavité en forme de U qui a été obtenue ainsi communique avec un cylindre creux appliqué horizontalement contre le talon de la fourchette et dans lequel une vis fait mouvoir un piston. Le cylindre renferme du mercure en quantité suffisante pour qu'on puisse, à l'aide d'un piston, injecter les deux branches jusqu'au bout ; en retirant le piston, on les vide jusqu'au talon. L'appareil est réglé de telle façon que la note du diapason se trouve dans un rapport simple avec celle d'un diapason auxiliaire quand ses branches sont remplies aux deux tiers. En faisant marcher le piston de manière à faire monter le mercure, on abaisse la note du diapason et on l'élève en tournant la vis en sens contraire ; ces changements sont rendus sensibles par l'altération de l'intervalle que le diapason creux forme avec le diapason auxiliaire dont la note est fixe.

Pour entretenir les vibrations du diapason creux, une petite bobine est fixée entre les branches ; l'interruption périodique du courant s'obtient par une pointe qui butte contre une plaque.

Le diapason creux que M. Kœnig a construit d'après ce principe, dès 1874, permet d'aller de 366 à 392 vibrations simples. Les branches ont une largeur de 22 millimètres, une épaisseur de 16 millimètres ; les forures ont un calibre de 5 millimètres. Il est monté en face d'un résonnateur cylindrique qu'un piston permet d'accorder pour la note variable du diapason. Un petit miroir fixé contre l'une des branches sert à comparer ce diapason au diapason auxi-

liaire, qui a les mêmes dimensions et qui est monté de la même manière; les battements révèlent d'ailleurs à l'oreille les altérations de l'unisson. Pour donner au diapason creux la même amplitude qu'au diapason auxiliaire, il faut employer un courant double.

Au moment où l'on arrive à l'unisson, les deux diapasons montrent d'abord une différence de phase quelconque que l'on ne peut déterminer à l'avance, et il est difficile de la modifier après coup par le mouvement du piston sans troubler l'unisson, probablement parce que le mercure ne se déplace pas assez vite. On arrive cependant à modifier la phase à volonté par l'artifice suivant : A l'extrémité de l'une des branches du diapason creux est attaché un fil lesté d'un petit poids qui passe sur une petite poulie; ce poids peut être soutenu par une coupe mobile, portée sur une tige verticale, lorsqu'on veut l'empêcher d'agir. Supposons maintenant que les deux diapasons vibrent à l'unisson, le petit poids étant soutenu sur la coupe; il suffira d'abaisser cette coupe pour tendre le fil et pour altérer légèrement la phase; puis, au moment où l'on aura obtenu la phase voulue, on élèvera de nouveau la coupe; le poids cessera d'agir et le diapason creux se trouvera désormais amené à la tonalité et à la phase désirées.

La dispersion anormale.

Quand M. Leroux, en 1862, annonça que la vapeur d'iode, au rebours de tous les autres corps, réfractait plus fortement le rouge que le violet et donnait ainsi un spectre en quelque sorte renversé, cette découverte inattendue rencontra tout d'abord quelque incrédulité parmi les physiciens. Cette dispersion anormale de la vapeur d'iode est pourtant parfaitement démontrée, et, grâce aux recherches de M. Christiansen et de M. Auguste Kundt, nous savons désormais qu'elle est loin d'être un fait isolé.

M. Christiansen, de Copenhague, avait étudié en 1870 la dispersion produite par une dissolution alcoolique concentrée de fuchsine, et il avait constaté que l'indice de réfraction de cette solution augmentait de la raie B à la raie D, qu'il diminuait ensuite rapidement jusqu'à la raie G, et qu'à partir de ce point il augmentait de nouveau (1). A son tour, M. Kundt (2) a constaté des anomalies de ce genre non-seulement pour la fuchsine, mais pour une foule d'autres substances : les divers échantillons de bleu d'aniline et de violet d'aniline, le vert d'aniline (vert d'iode ou vert d'Hofmann), l'indigo (dissous dans l'acide sulfurique fumant), l'indigo-carmine, la carthamine, la murexide (dissoute dans la potasse), la cyanine, le permanganate de potasse, le carmin. Toutes ces substances, lorsqu'on les emploie en dissolution suffisamment concentrée, réfractent les rayons rouges plus fortement que les rayons violets; en outre, M. Kundt a trouvé que, dans celles de ces substances pour lesquelles le vert forme la partie principale de la couleur superficielle, les rayons verts sont les moins réfractés. Dans le spectre de dispersion de la cyanine, du violet et du bleu d'aniline, de l'indigo-carmine, les couleurs se succedent donc dans l'ordre suivant : *vert*, *bleu*, *rouge*, le vert formant l'extrémité la moins réfrangible, qui est représentée par le rouge dans le spectre normal. L'expérience est surtout frappante avec la cyanine : dans le spectre fourni par une dissolution de cette matière colorante, on distingue le bleu clair et le bleu foncé, et les couleurs sont disposées comme il suit : vert, bleu clair, bleu foncé, une bande obscure, rouge et traces d'orangé. Pour que l'expérience réussisse, il faut toujours employer une dissolution concentrée; les dissolutions étendues donnent une dispersion normale.

M. Kundt a fait ces observations en regardant une flamme étroite (ou une fente éclairée) à travers le prisme liquide formé par une goutte de la dissolution à étudier, comprimée entre deux lames de verre légèrement inclinées. A une faible distance de la ligne de contact des deux lames, la solution est déjà opaque; mais la mince arête du prisme liquide se laisse traverser par une lumière suffisamment intense, et on peut alors reconnaître la dispersion. Avec le permanganate de potasse et le carmin, M. Kundt eut d'abord quelque peine à obtenir

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXLI, p. 479; — t. CXLIII, p. 250.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXLII, p. 163.

un spectre renversé : il fut obligé d'ajouter aux dissolutions concentrées de ces substances des particules fines à l'état solide, de manière à former une sorte de bouillie. Plus tard, en faisant usage de spectroscopes très-puissants, cet expédient ne fut plus nécessaire.

Les corps étudiés par M. Kundt, qui ont montré ces anomalies remarquables, appartiennent tous à une classe particulière de milieux qui, par leurs propriétés optiques, se rangent entre les corps transparents et les métaux. Ils réfléchissent les couleurs avec un éclat métallique, et se comportent, pour certains rayons, comme les métaux, pour d'autres comme les corps transparents ; M. Kundt les appelle *corps à couleurs superficielles*. Ce sont pour la plupart des matières fortement colorantes dont les dissolutions présentent par transparence une belle teinte bleue, rouge, violette, etc. Ce sont enfin pour la plupart des corps qui possèdent la propriété du *dichroïsme*, c'est-à-dire que par double réfraction ils donnent deux rayons diversement colorés.

Les propriétés optiques des corps à couleurs superficielles ont été examinées tour à tour par Brewster, Haidinger, Stokes et d'autres physiciens : il a été reconnu que la lumière transmise par ces milieux est en général complémentaire de la lumière réfléchie par la surface, ou de la couleur de la surface. Dale et Baden-Powell ont en outre constaté que l'indigo et le bleu de Prusse produisent dans la réflexion la polarisation elliptique comme les métaux. Il y a là un rapprochement évident entre les corps à couleurs superficielles et les métaux, qui depuis longtemps avait conduit M. Kundt à penser que les formules de Cauchy, vérifiées par les expériences de M. Jamin et de M. Quincke sur la réflexion des métaux, pouvaient bien s'appliquer aux corps en question. Or ces formules font soupçonner que dans les métaux, contrairement à ce qui s'observe dans les milieux transparents, l'indice de réfraction augmente avec la longueur d'onde, de sorte que les rayons rouges seraient plus fortement réfractés que les rayons violets. M. Kundt pensait donc que les corps à couleurs superficielles, qui sont en quelque sorte intermédiaires entre les métaux et les milieux transparents, pourraient bien présenter le cas le plus général de la dispersion, celui où l'indice de réfraction peut non-seulement augmenter ou diminuer quand la longueur d'ondulation diminue, mais encore devenir une ou plusieurs fois plus petit que l'unité.

Cette hypothèse était déjà suggérée par la considération de la lumière réfléchie par ces corps. En effet, l'intensité des rayons réfléchis étant une fonction déterminée de leurs indices de réfraction, le fait que les rayons d'une certaine couleur sont renvoyés en très-forte proportion (puisqu'ils constituent la couleur superficielle) indique déjà des variations irrégulières et brusques de la réfrangibilité. Il était donc à présumer que les corps à couleurs superficielles, employées en dissolutions très-concentrées, offriraient des anomalies plus ou moins sensibles dans la succession des teintes spectrales, leur dispersion anormale se combinant avec la dispersion normale du dissolvant. M. Kundt avait voulu vérifier ces prévisions à l'aide des phénomènes d'interférence ; mais ses tentatives n'avaient point réussi. La publication de M. Christiansen lui montra la route à suivre; il reprit ses expériences en faisant usage cette fois de prismes liquides, et il n'eut pas de peine à démontrer la généralité de la dispersion anormale chez les corps à couleurs superficielles. Il a exposé les résultats de ses recherches dans six Mémoires qui ont paru successivement dans les *Annales de Poggendorff* (1).

Peu de temps après la publication de son premier travail, M. Soret, de Genève, indiqua une disposition expérimentale fort ingénieuse qui permet d'observer la dispersion anormale avec des solutions beaucoup moins concentrées (2). M. Soret remplit de la dissolution à examiner un prisme creux d'environ 30 degrés qu'il place dans une auge de verre à faces parallèles, contenant le liquide qui sert de dissolvant. La dispersion normale du dissolvant étant ainsi éliminée, on peut employer des solutions moins concentrées et par suite moins opaques.

Avec la fuchsine en dissolution alcoolique concentrée, on peut se passer de l'auge; il suffit

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXLII, p. 163 ; — t. CXLIII, p. 149 et 259 ; — t. CXLIV, p. 128 ; — t. CXLV, p. 67 et 164.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXLIII, p. 325.

que la lumière soit très-intense, et qu'elle traverse le prisme très-près de l'arête. Si la solution est peu concentrée, la dispersion redevient normale. Pour une concentration moyenne, le spectre se réduit à une bande rouge ; c'est que la dispersion anormale due à la fuchsine se trouve alors compensée par la dispersion normale due à l'alcool, et l'on a une déviation sans dispersion. Si l'on place maintenant le prisme dans l'auge remplie d'alcool, il ne subsiste que la dispersion anormale, et l'on obtient un spectre où le rouge a pris la place du violet et *vice versa*.

L'emploi de l'auge est plus nécessaire quand on opère sur des solutions aqueuses de violet d'aniline ou de permanganate de potasse, qui doivent être plus concentrées pour que la dispersion anormale puisse se manifester.

Il est bon de rappeler ici le procédé d'observation de M. Leroux. M. Leroux emploie un prisme à gaz en porcelaine, fermé par des glaces et placé au milieu d'une caisse qu'on chauffe par un fourneau. Deux tubes opposés, fermés par des glaces, permettent de viser à travers le prisme. Le faisceau de lumière, qui part d'un collimateur, est reçu dans une lunette qui mesure la déviation. On commence par viser le collimateur quand le prisme est échauffé et plein d'air, puis on remplit le prisme de la substance qu'il s'agit d'étudier, et quand la vapeur est formée, on observe la déviation qu'elle produit. C'est ainsi qu'on peut constater que la vapeur d'iode dévie plus fortement les rayons rouges que les rayons violets.

Les résultats de M. Kundt furent d'abord contestés par M. Victor von Lang, qui, ayant répété l'expérience à l'aide d'un prisme creux de 60 degrés, n'avait pas réussi à observer la dispersion anormale, et qui n'était parvenu à la constater avec un prisme aigu que pour certaines positions de l'œil. M. von Lang tira de ses expériences cette conclusion, que la dispersion anormale n'était qu'une illusion d'optique, un simple fait d'achromasie incomplète de l'œil (1). Pour se convaincre de la réalité du phénomène, il aurait pourtant suffi à M. von Lang de mettre le prisme liquide devant la lunette d'un spectromètre, comme l'a toujours fait M. Kundt dans ses expériences ultérieures.

Les raies de Fraunhofer sont généralement difficiles à reconnaître dans les spectres anormaux à cause de la confusion qui résulte de la superposition de plusieurs couleurs également réparties. On arrive cependant à les distinguer nettement en regardant les spectres à travers des milieux absorbants qui éliminent certaines couleurs. Par ce moyen, on peut aussi reconnaître quelles sont les couleurs qui se superposent dans chaque spectre anormal; il permet enfin de constater que dans ces spectres certaines couleurs sont extraordinairement étendues, comme le rouge dans celui de la fuchsine, le rouge et le vert dans celui de la cyanine, etc.

M. Kundt désirait surtout vérifier ses vues théoriques d'après lesquelles les rayons très-fortement réfléchis, qui par suite composent presque seuls les couleurs superficielles, devaient avoir des indices de réfraction ou très-grands ou très-petits. Cette vérification n'était pas chose facile, car il se trouvait que, dans le faisceau transmis par une solution de fuchsine par exemple, ces rayons étaient affaiblis non-seulement par la réflexion qu'ils subissaient à la surface, mais encore par une très-forte absorption dans l'intérieur du liquide, de sorte qu'ils n'étaient guère représentés dans le spectre que par des lacunes.

Pour faciliter l'étude de ces anomalies de la réfraction, M. Kundt a imaginé la méthode des prismes croisés. La fente du collimateur étant disposée horizontalement, on fixe en avant de l'objectif de la lunette un prisme de flint également horizontal, dont l'arête est dès lors parallèle à la fente. On obtient ainsi un spectre vertical ordinaire, où les raies de Fraunhofer sont bien visibles. Si maintenant on interpose entre le collimateur et la lunette du goniomètre un prisme *vertical*, le spectre paraîtra incliné par suite de l'inégale déviation de ses différentes parties, et il paraîtra distordu et défiguré, si le prisme vertical renferme un liquide coloré à dispersion anormale. Afin de pouvoir mesurer les déviations dues à la réfraction du second prisme, M. Kundt tend en travers de la fente du collimateur un cheveu vertical un peu épais, qui produit une bande noire centrale dans le spectre vertical, qu'elle divise dans le sens de la longueur. Cette bande centrale se trouve elle-même tordue par la réfraction, et en pointant la croisée des fils sur les points où elle coupe les raies de Fraunho-

(1) *Wiener Sitzungsberichte*, t. LXII.

fer, on peut mesurer pour chacune de ces raies (du moins pour celles qui sont encore reconnaissables) la déviation produite par l'interposition du prisme liquide.

Les résultats obtenus par la méthode des prismes croisés ont été contrôlés ensuite par des mesures exécutées à l'aide des procédés ordinaires, qui ont donné des nombres sensiblement concordants. Dans ce cas, la fente était verticale et parallèle à l'arête du prisme liquide.

La fuchsine et la cyanine ont été employées en solutions alcooliques; l'alcool qui a servi de dissolvant avait la densité 0.822 à la température de 15° centigrades. Voici les indices de réfraction obtenus par la méthode des prismes croisés, pour l'alcool et pour deux solutions dont la première contenait 1.22 pour 100 de cyanine, tandis que la seconde était une dissolution concentrée.

Indices de réfraction de la cyanine.

Raies.	Alcool.	Première solution.	Différence.	Deuxième solution.	Différence.
A	.....	1.3666	.....	1.3732	.....
α	1.3636	1.3678	+ 42	1.3756	+ 120
B	1.3642	1.3691	+ 49	1.3781	+ 139
C	1.3649	1.3714	+ 65	1.3831	+ 182
D	1.3667	.....	.....	.....	.....
E	1.3692	1.3666	— 26	1.3658	— 34
b	1.3696	1.3675	— 21	.....	.....
F	1.3712	1.3713	+ 1	1.3705	— 7
G	1.3750	1.3757	+ 7	1.3779	+ 29
H	.....	1.3793	.....	1.3821	.....

Entre les raies E et C, le spectre des deux solutions de cyanine présentait une lacune produite par l'absorption. On voit que les différences entre les indices du dissolvant et ceux des solutions changent de signe entre C et E. Pour la solution concentrée, les raies B et G coïncident à très-peu près.

La méthode ordinaire avait donné les résultats suivants :

Indices de réfraction.

Raies.	Première solution.	Deuxième solution.
A	1.3664	1.3732
α	1.3678	1.3754
B	1.3690	1.3779
G	1.3755	1.3775
H	.....	1.3819

Ces nombres s'accordent d'une manière très-satisfaisante avec ceux qui sont fournis par la première méthode.

Pour une solution de fuchsine qui n'était pas tout à fait concentrée, M. Kundt a trouvé les indices suivants :

Indices de réfraction de la fuchsine.

Raies.	Solution de fuchsine.	Différence.
A	1.3818	.....
α	1.3845	+ 209
B	1.3873	+ 231
C	1.3918	+ 269
D	1.3982	+ 315
Limite du bleu	1.3613	.....
G	1.3668	— 82
H	1.3759	.....

Les raies G et H étaient à peine visibles; la limite du bleu répondait à peu près à la raie F.

Par la méthode directe, on a trouvé pour une solution de fuchsine un peu plus concentrée :

Raies.	Indices.	Différence.
B	1.3898	+ 256
C	1.3939	+ 290
H	1.3783	.....

Voici enfin les indices trouvés pour une solution aqueuse de permanganate de potasse (solution incomplétement concentrée). Entre la « limite du vert » et la « limite du bleu, » il y avait une large bande d'absorption. Nous ajoutons les excès des indices observés sur les indices de l'eau distillée, déterminés par Fraunhofer.

Indices de réfraction du permanganate de potasse.

Raies.	Indices.	Différence.
A	1.3377	.....
α	1.3386	.....
B	1.3397	+ 88
C	1.3408	+ 91
D	1.3442	+ 106
Limite du vert	1.3452	.....
Limite du bleu	1.3420	.....
G	1.3477	+ 64
H	1.3521	+ 79

Par la méthode directe, on a eu :

Raies.	Indices.
A	1.3378
G	1.3476

Ces nombres prouvent que les solutions de permanganate de potasse ne présentent une dispersion anormale que dans le voisinage de la bande d'absorption, où les rayons bleus sont plus fortement réfractés que les rayons verts ; cette anomalie suffit cependant à défigurer le spectre, en rapprochant le jaune du bleu. C'est la fuchsine qui montre les anomalies les plus sensibles.

Les nombres trouvés par M. Christiansen pour cette substance ne s'accordent pas très-bien avec ceux de M. Kundt. M. Christiansen a mesuré, par la méthode ordinaire, les indices de réfraction de quelques raies, pour quatre solutions alcooliques renfermant, la première, 18.8 pour 100 ; la seconde, 17, la troisième, 8, et la quatrième, 2.5 pour 100 de fuchsine.

Raies.	Alcool.	Première solution.	Deuxième solution.	Troisième solution.	Quatrième solution.
B	1.3628	1.450	1.426	.....	1.384
C	.....	1.502	1.493	1.456	.....
D	1.3654	1.561	1.548	1.502	1 419
E	1.3675	.....	.....	.....	.....
F	1.3696	1.312	1.344	1.372	1.373
G	1.3733	1.285	1.322	1.354	1.367
H	1.3761	1.312	1.344	1.372	1.373

Le désaccord des chiffres de M. Kundt et de M. Christiansen tient probablement à la nature des échantillons employés par ces observateurs : M. Kundt n'avait à sa disposition que la fuchsine du commerce.

Il faut ajouter que M. Kundt a réussi à constater une dispersion anormale avec du verre au borate de soude, coloré en bleu par l'oxyde de cobalt, qui ne présentait pas de couleur superficielle sensible.

La conclusion générale des recherches expérimentales de M. Kundt peut se résumer comme il suit. Les irrégularités de la réfraction se manifestent aux limites des bandes d'absorption. En approchant d'une bande d'absorption du côté du rouge, on voit l'indice de

réfraction augmenter rapidement; en approchant de la même bande du côté opposé, on voit l'indice diminuer rapidement, et descendre au-dessous de la valeur qu'il atteint de l'autre côté de la bande. Il arrive ainsi qu'une partie des rayons situés du côté du rouge est plus fortement réfractée que telle partie des rayons situés du côté du violet.

L'explication théorique de ces phénomènes a été tentée par M. W. Sellmeier, qui a consacré à cette question cinq mémoires assez diffus (1), par M. Oscar-Émile Meyer (2), par M. Ketteler (3) et par M. Helmholtz (4). M. Sellmeyer part de l'hypothèse que la différence des vitesses de propagation de la lumière dans les divers milieux, est due à une action directe des molécules pondérables, entraînées par l'éther dans son mouvement vibratoire. La théorie de la dispersion qu'il a fondée sur cette hypothèse conduit à une relation entre la dispersion et l'absorption de la lumière qui peut s'énoncer de la manière suivante : Lorsqu'un corps contient des molécules qui absorbent les rayons d'une durée d'oscillation donnée, ces molécules changent l'indice de réfraction des rayons des autres couleurs : elles l'agrandissent si la durée d'oscillation est plus grande que pour les rayons absorbés, elles le diminuent si la durée d'oscillation est plus petite; cette action augmente d'autant plus rapidement que la durée d'oscillation de la lumière réfractée approche davantage de celle de la lumière absorbée.

Voici comment cette proposition peut être vérifiée. En prenant pour abscisses les carrés des nombres d'oscillations et pour ordonnées les indices de réfraction, on obtient une courbe que nous nommerons *courbe de dispersion*. Cette courbe différerait peu d'une ligne droite, si les molécules qui exercent sur les ondulations de l'éther une action absorbante n'existaient pas. Ces molécules troublent la forme rectiligne de la courbe de dispersion et lui donnent une inflexion qui est facile à prévoir lorsqu'on sait quels sont les rayons absorbés.

M. Sellmeier distingue chez les corps transparents ordinaires trois cas principaux suivant que l'absorption atteint seulement les rayons situés en deçà du rouge, ou seulement les rayons situés au-delà du violet, ou enfin les uns et les autres également. Dans le premier cas, les indices de réfraction sont diminués par l'influence des molécules absorbantes surtout à l'extrémité rouge du spectre; dans le second, ils sont augmentés, surtout vers l'extrémité violette; dans le dernier, ils sont diminués du côté du rouge et augmentés du côté du violet. Ces trois cas sont représentés par l'eau, le sulfure de carbone et le crownglass n° 9 de Fraunhofer. Voici pour ces trois corps les nombres que M. Sellmeyer appelle *tangentes d'inclinaison* de la courbe de dispersion; ce sont simplement les accroissements de l'indice de réfraction qui, dans les diverses régions du spectre, répondent à un accroissement fixe du carré du nombre d'oscillations.

Intervalle.	Eau.	Sulfure de carbone.	Crown.
B — C	152	69	211
C — D	142	71	207
D — E	134	75	204
E — F	130	80	202
F — G	127	88	206
G — H	127	103	216

Ces nombres donnent une idée très-nette des inflexions de la courbe de dispersion. Il est visible que, dans le cas de l'eau, elle s'infléchit vers l'axe des abscisses du côté du rouge, et que dans le cas du sulfure de carbone elle se détourne de cet axe à mesure qu'on marche vers le violet.

Dans le premier cas, les indices diminuent plus rapidement lorsqu'on approche du rouge, dans le second ils augmentent plus rapidement lorsqu'on approche du violet, comme l'exige

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXLIII, p. 272; t. CXLV, p. 399 et 520; t. CXLVII, p. 386 et 525.
(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXLV, p. 80.
(3) *Annales de Poggendorff*, *Jubelband*, 1874.
(4) *Annales de Poggendorff*, t. CLIV, p. 582.

la théorie. Enfin dans le cas du crown-glass la courbe s'infléchit deux fois; aux deux extrémités du spectre, la pente est plus rapide que vers le milieu.

En appliquant cette théorie aux corps qui absorbent la partie moyenne du spectre, on trouve que les molécules absorbantes doivent augmenter les indices de réfraction dans la partie inférieure (du côté du rouge) et qu'elles doivent les diminuer dans la partie supérieure (du côté du violet), surtout dans le voisinage immédiat des bandes d'absorption. Ainsi la courbe de dispersion doit monter rapidement lorsqu'on approche de la bande d'absorption du côté du rouge, puis tomber brusquement lorsqu'on entre dans cette bande, et remonter en sortant de la bande. Il peut donc se faire que les rayons de la partie supérieure du spectre empiètent sur la partie inférieure, par suite de la diminution de leur réfrangibilité et de l'augmentation de la réfrangibilité des rayons inférieurs.

Ces conclusions de la théorie de M. Sellmeyer sont de tous points d'accord avec les résultats que M. Kundt a déduits de l'ensemble de ses observations. La courbe de dispersion se montre divisée en deux branches par la bande d'absorption; la branche qui correspond à la partie inférieure du spectre se recourbe vers le haut à son extrémité supérieure, et la branche qui correspond à la partie supérieure est courbée vers le bas à son extrémité inférieure; l'inclinaison est donc augmentée dans les deux branches, surtout vers les limites de la bande d'absorption.

M. O.-E. Meyer à son tour rappelle que dès 1853 M. Stokes avait signalé le rapport qui semble exister pour la carthamine entre la couleur superficielle, les bandes d'absorption et la polarisation elliptique des rayons réfléchis. Il essaie ensuite de donner une théorie de la dispersion anormale en introduisant dans l'équation différentielle du mouvement vibratoire de l'éther soit un terme représentant un frottement intérieur (causé par les molécules éthérées elles-mêmes), soit un frottement extérieur, dû à la présence des molécules pondérables; mais ses formules ne s'accordent pas d'une manière suffisante avec les résultats de l'observation, ainsi qu'il en convient d'ailleurs lui-même.

M. Helmholtz suppose, lui aussi, que certaines molécules pondérables participent aux mouvements vibratoires de l'éther environnant, par suite d'une action réciproque qui s'établit entre les deux milieux. L'absorption de lumière n'est autre chose que la transformation en chaleur d'une partie des vibrations communiquées aux molécules pondérables. Ces vibrations s'éteignent peu à peu par l'effet d'une sorte de frottement intérieur qui se développe au sein du milieu pondérable, lequel n'est ébranlé que par places. Le frottement qui transforme les vibrations lumineuses en chaleur, donne naissance à une force retardatrice proportionnelle à la *vitesse* du déplacement de la molécule pondérable. En ajoutant cette force à celles qui naissent des attractions des molécules d'éther et des molécules pondérables voisines, et qui sont proportionnelles à la première puissance des déplacements relatifs, on peut former l'équation différentielle du mouvement de la molécule pondérable à côté de celle du mouvement d'une molécule d'éther, dans laquelle entre une force proportionnelle au déplacement relatif de la molécule d'éther et d'une molécule pondérable. Soient ξ et x les élongations d'une molécule d'éther et d'une molécule pondérable covibrante au temps t, à la distance y de l'origine des ondes; les deux équations différentielles du mouvement vibratoire seront d'après M. Helmholtz,

$$\begin{cases} \mu \dfrac{d^2\xi}{dt^2} = \alpha^2 \dfrac{d^2\xi}{dy^2} + \beta^2(x-\xi), \\ m \dfrac{d^2x}{dt^2} = -a^2x - b^2\dfrac{dx}{dt} - \beta^2(x-\xi), \end{cases}$$

où a, b, α, β, sont des constantes.

L'intégration de ce système simultané d'équations différentielles conduit à une équation de condition par laquelle le coefficient d'absorption du milieu est lié à l'indice de réfraction de la lumière considérée. La discussion de cette équation montre que, dans le cas d'une absorption faible, les variations de l'indice de réfraction ne sauraient produire une dispersion sensiblement anormale; seuls les milieux qui exercent une absorption puissante sur certains rayons peuvent donner lieu à des anomalies de ce genre, et le sens dans lequel varient les in-

dices théoriques lorsqu'on approche du maximum d'absorption est précisément celui que nous indiquent les observations.

Ces résultats, assurément fort remarquables, n'expliquent encore, il est vrai, que la formation d'une seule bande sombre et les anomalies de réfraction qui en sont la conséquence; mais il suffit d'introduire plusieurs sortes de molécules pondérables covibrantes (c'est-à-dire entraînées dans le mouvement vibratoire de l'éther) pour rendre compte de l'existence de plusieurs maxima d'absorption, pour chacun desquels on obtient des résultats analogues aux précédents.

La théorie de M. Helmholtz paraît donc fournir une explication très-satisfaisante de la dispersion anormale des milieux à couleurs superficielles, lesquels absorbent toujours fortement les rayons que renvoie la surface. Cependant l'étude de ces phénomènes ouvre encore une mine féconde aux physiciens. Il faudra mesurer avec toute la précision possible les indices de réfraction pour les diverses substances qui manifestent une dispersion plus ou moins irrégulière (nous en avons plus haut cité quelques-unes, mais M. Kundt en a allongé la liste dans l'un de ses derniers mémoires); il faudra même peut-être cesser de considérer comme des anomalies ces variations plus ou moins brusques des indices de réfraction, depuis qu'on en connaît la loi et qu'on sait qu'elles se retrouvent, atténuées, dans tous les milieux transparents. Il sera aussi curieux de savoir si ces variations de la réfrangibilité et du pouvoir absorbant ne sont pas *toujours* accompagnées de couleurs superficielles correspondantes. M. Christiansen a trouvé que la fuchsine finement pulvérisée, étendue sur une feuille de papier noir mat et humectée d'essence de térébenthine, reflète une couleur superficielle d'un éclat métallique lorsqu'on y appuie l'une des faces d'un prisme de verre.

Il faut enfin citer les expériences toutes récentes de M. G. d'Osnobischin, exécutées au laboratoire de physique de Prague (1). M. d'Osnobischin a eu recours aux phénomènes d'interférence pour étudier la dispersion anormale. Il a employé, par exemple, les demi-lentilles de M. Billet, en plaçant devant l'une des moitiés de l'objectif une plaque de fuchsine, ou bien deux fentes parallèles dont l'une était couverte par une lame de fuchsine, ou encore le réfracteur interférentiel de M. Jamin, en y intercalant deux lames formées l'une par la dissolution de fuchsine, l'autre par le dissolvant seul. Avec l'appareil de diffraction à double fente, l'expérience est très-frappante lorsqu'on dirige la lunette sur un point lumineux, les fentes étant verticales, après avoir disposé en avant de l'oculaire un prisme horizontal; l'interposition de la lame de fuchsine produit alors une déformation très-curieuse des franges.

Ces expériences montrent directement que les rayons qui, d'après MM. Kundt et Christiansen, ont les indices de réfraction les plus forts dans la solution de fuchsine, y sont aussi retardés davantage.

Une difficulté particulière à ces expériences, c'est que celui des deux faisceaux lumineux qui traverse le milieu coloré avant d'arriver à l'interférence se trouve sensiblement affaibli dans le voisinage des bandes d'absorption; pour rétablir l'égalité d'intensité nécessaire pour la production des phénomènes d'interférence, il faut donc affaiblir par un moyen quelconque l'autre faisceau. Lorsqu'on emploie deux faisceaux de lumière polarisés à angle droit, que l'on regarde à travers un prisme de Nicol, il suffit de faire tourner ce dernier jusqu'à ce que les faisceaux aient la même intensité.

L'auteur fait observer que l'aspect diffus des raies de Fraunhofer, signalé par M. Kundt, s'explique lorsqu'on réfléchit qu'un prisme à dispersion anormale représente en même temps une fente d'une largeur très-inégale pour les diverses couleurs.

Rapports entre la lumière et l'électricité.

Bien des faits conduisent à admettre l'existence d'un rapport intime entre le mouvement vibratoire de l'éther qui produit la lumière et cet autre mouvement, d'une nature encore inconnue, qui est la cause prochaine des phénomènes de l'électricité et du magnétisme.

(1) *Wiener Acad. Anzeiger*, 1875, nos VII et X. — *Carl's Repertorium*, t. XI, 2 et 3.

M. Clerk Maxwell, en Angleterre, et M. Lorenz, à Copenhague, sont arrivés par des voies différentes à cette conclusion, que le milieu qui propage les ondes lumineuses est en même temps celui qui propage les actions électriques, et que les vibrations qui produisent la lumière ne sont au fond que des espèces de courants électriques changeant rapidement et périodiquement de sens. L'identité du nombre qui exprime la vitesse de la lumière avec une constante analogue qui joue un rôle dans la théorie de l'électricité est venue à l'appui de cette manière de voir.

On connaît aussi la belle expérience de Faraday par laquelle le grand physicien anglais réussit, en 1845, à réaliser l'aimantation de la lumière. Une plaque de verre pesant de Faraday, interposée sur le trajet d'un faisceau de lumière polarisée qu'on observe au moyen du polariscope, n'exerce aucune action tant que cette plaque est à l'état naturel ; mais si elle se trouve entre les pôles d'un puissant électro-aimant, elle devient *active* au moment où le courant circule dans l'aimant : elle fait tourner d'une certaine quantité le plan de polarisation. Cet effet cesse au moment où le courant est interrompu.

Cette rotation du plan de polarisation sous l'influence du magnétisme s'observe d'ailleurs, à un degré plus ou moins sensible, avec tous les corps transparents, solides ou liquides, ainsi que l'ont constaté le regretté M. Verdet et M. Bertin. On la réalise aussi en introduisant la plaque de verre dans une bobine que traverse un courant. Dans les gaz, le phénomène ne se produit pas ; il faut l'intervention d'une matière solide ou liquide. Evidemment il s'agit ici d'une action exercée sur les molecules pondérables, qui réagissent sur l'éther interstitiel. M. C. Neumann a tenté de donner de cette action une explication théorique.

Le problème inverse d'une action électrique ou magnétique à produire par l'intervention de la lumière a été abordé plus d'une fois, mais les prétendues découvertes annoncées par des amateurs faciles à s'illusionner n'ont fait longtemps que compromettre ce genre de recherches aux yeux des physiciens sérieux. C'est d'abord en 1812 le professeur Domenico Morichini, de Rome, qui annonce que les rayons violets du spectre solaire communiquent aux aiguilles d'acier des traces de polarité magnétique. Un de ses collègues prétendait même avoir aimanté des aiguilles en promenant sur elles, à partir du centre, l'image des rayons violets concentrés par un miroir ardent. Beaucoup de physiciens répétèrent l'expérience, mais sans succès. Volta fit observer que probablement Morichini et ses partisans avaient été induits en erreur par une action d'influence du magnétisme terrestre. Configliachi, de Pavie, constata en effet que des aiguilles d'acier, mobiles sur un pivot et abandonnées à elles-mêmes dans l'obscurité pendant quatre mois, devenaient spontanément magnétiques, se dirigeaient dans le méridien. Au contraire, l'action de la lumière violette était sans effet quand les aiguilles étaient soustraites à l'influence terrestre. En dépit de tout, Morichini ne se tint pas pour battu ; il trouva même moyen de s'assurer le témoignage favorable d'Humphry Davy et du physicien Playfair. En 1825, lady Sommerville publia des expériences du même genre, faites avec des aiguilles à coudre qu'elle exposait à la lumière violette, bleue ou verte ; en 1829, M. Zantedeschi vint à son tour confirmer les résultats de Morichini. La question ne fut définitivement vidée que par les recherches très-minutieuses de MM. P. Riess et L. Moser (1) et celles plus récentes de M. Pouillet. Il fut prouvé que la prétendue action magnétique de la lumière violette n'était qu'un simple effet de l'influence terrestre. Cela n'empêche pas que de temps à autre on trouve encore dans certains journaux scientifiques la description d'expériences imitées de celles de Morichini, et qui ont été, disent les auteurs, couronnées d'un plein succès.

D'une manière indirecte, la lumière provoque cependant une action électrique dans l'actinomètre électro-chimique de M. E. Becquerel ; là les divers rayons du spectre produisent des actions chimiques qui deviennent la source de courants voltaïques dont on mesure l'intensité à l'aide d'un rhéomètre. Dans ces derniers temps enfin, on a contaté que la lumière exerce une influence sur la conductibilité électrique du sélénium, influence extrêmement prononcée et facile à démontrer.

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. XVI.

C'est à Willoughby Smith que l'on doit la découverte de la curieuse propriété que possède le sélénium cristallisé de conduire l'électricité beaucoup mieux sous l'influence de la lumière que dans l'obscurité (1). Cette propriété a ensuite été étudiée par M. Sale (2). Malheureusement la conductibilité spécifique du sélénium qui a pris une structure cristalline sous l'action d'une chaleur de 100 à 150 degrés est très-faible, et l'augmentation qu'elle éprouve quand on expose le sélénium à la lumière est si variable qu'il paraît impossible d'établir la loi de cette influence. Mais tout récemment M. Werner Siemens a réussi à obtenir une modification particulière du sélénium cristallisé qui possède une conductibilité beaucoup plus prononcée, qui la garde d'une manière permanente et qui permet de constater facilement l'action exercée par la lumière sur les propriétés électriques de cette substance (3).

M. Siemens a trouvé que le sélénium amorphe, maintenu pendant un temps suffisamment long à une température de 210° centigrades, passe à un état cristallin grenu, et qu'alors il conduit l'électricité comme les métaux, sa conductibilité diminuant lorsqu'on l'échauffe. L'action de la lumière sur le sélénium amené à cet état est beaucoup plus sensible et apparemment constante. Deux spirales métalliques, placées entre deux lames de mica et fixées dans un échantillon de sélénium par la fusion de ce dernier, ont fourni un photomètre d'une remarquable sensibilité.

Les radiations obscures se sont montrées sans influence directe sur cet appareil, et en le chauffant on diminuait même la conductibilité du sélénium. La lumière diffuse du jour doublait, au contraire, cette conductibilité, et, sous l'influence directe des rayons solaires on la voyait parfois augmenter dans le rapport de 1 à 10. Cette augmentation de la conductibilité du sélénium grenu se manifeste très-vite; de même elle paraît diminuer presque instantanément lorsqu'on écarte la lumière; cependant il se passe un certain temps avant qu'elle soit redescendue à la valeur qui correspond à l'obscurité. L'augmentation de la conductibilité n'est pas proportionnelle à l'intensité de la lumière : c'est une fonction de cette intensité qui paraît se rapprocher de la racine carrée.

M. Siemens espère qu'il sera possible de fonder sur ces propriétés du sélénium un nouveau photomètre d'un usage très-commode.

PROGRÈS DE L'INDUSTRIE DES MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES (4)

Par M. Ad. Wurtz, membre du Jury national.

Extrait du cinquième volume des *Rapports officiels de la Commission française de l'Exposition de Vienne.*

CHAPITRE II

Rosaniline et congénères.

L'histoire de la découverte de la rosaniline a été exposée dans le Rapport de 1867, et est trop connue aujourd'hui pour qu'il soit nécessaire d'y insister. Son mode de préparation le plus usité est toujours celui qui consiste à oxyder ou plutôt à déshydrogéner par l'acide arsénique un mélange d'aniline et de toluidine (5). De notables perfectionnements ont été ap-

---

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. XXI, p. 283.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CL, p. 333.

(3) *Monatsberichte der Berl. Acad.*, mai 1875.

(4) Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, mars 1876, p. 211.

(5) La rosaniline est une triamine dont la constitution a été dévoilée par les beaux travaux de M. Hofmann. L'équation suivante rend compte de sa formation.

$$\underbrace{2\,C^7H^9Az}_{\text{Toluidine.}} + \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{Aniline.}} + O^3 = \underbrace{C^{20}H^{19}Az^3}_{\text{Rosaniline.}} + 3\,H^2O$$

portés au procédé de fabrication primitivement employé et ont permis de tirer parti des résidus autrefois sans valeur. Il en est résulté une réduction dans les prix de revient, et, par conséquent, dans les prix de vente de ce beau produit. D'un autre côté, on doit toujours regretter, dans cette préparation, l'emploi, sur une grande échelle, d'un agent aussi dangereux que l'acide arsénique.

Aussi a-t-on accueilli avec une grande faveur l'annonce de la découverte d'un nouveau procédé de fabrication du chlorhydrate de rosaniline, procédé dont le principe a été indiqué par M. Coupier (1), et qui a été employé pendant quelque temps par MM. Meister Lucius et Brüning, de Höchst. Le rapporteur est en droit d'affirmer que l'auteur de ce procédé, M. Coupier, l'applique aujourd'hui dans son usine de Creil.

Nous nous proposons de décrire dans ce chapitre l'un et l'autre procédé de fabrication de la rosaniline, et nous ferons précéder cette description de quelques indications concernant la préparation des bases de la série aromatique, aniline et toluidine, qui sont les matières premières de cette fabrication. La préparation de ces bases se fait toujours par les méthodes connues, c'est-à-dire par la transformation des carbures d'hydrogène correspondants en composés nitrogénés, et par la réduction de ceux-ci au moyen du fer et de l'acide acétique. La méthode a été découverte par M. Zinin; le procédé de réduction est de M. Béchamp. Tout cela est exposé dans le Rapport de 1867. Nous n'y reviendrons pas, et nous nous contenterons d'indiquer quelques perfectionnements qui ont été introduits dans les procédés en usage pour la production des composés nitrogénés et des bases elles-mêmes.

Le nombre de ces dernières s'est accru par la découverte des toluidines isomériques, notamment de la pseudotoluidine, qui joue un rôle dans l'industrie.

Nous en traiterons, réservant pour d'autres parties de ce Rapport la description de la diphénylamine et de ses congénères, et celle de la phénylène-diamine, qui est employée aujourd'hui pour la fabrication du brun d'aniline.

§ 1er.

PRÉPARATION DE LA NITROBENZINE ET DE L'ANILINE

Nitrobenzine.

Les progrès réalisés dans la fabrication de la nitrobenzine consistent surtout dans la disposition des appareils et dans le soin qu'on apporte à la condensation des vapeurs nitreuses. Ce sont toujours des chaudières en fonte dans lesquelles on fait réagir sur la benzine un mélange d'acides nitrique et sulfurique. Mais la forme des appareils a été modifiée. Nicholson se servait de chaudières cylindriques disposées verticalement (Rapport de 1867, t. VII, p. 234). La Société *La Phényline*, à Ris-Orangis, emploie des chaudières cylindriques disposées horizontalement. Ces appareils sont complétement fermés et communiquent avec une colonne en grès qui est remplie de coke imbibé d'acide sulfurique, et dans laquelle les vapeurs nitreuses sont complétement absorbées. Ces vapeurs sont conduites dans la colonne par un appareil aspirateur. Une série de touries est disposée entre la chaudière et la colonne; elle sert à la condensation des vapeurs de benzine qui s'échappent de la chaudière. Une autre série est disposée entre la colonne et l'appareil aspirateur; elle sert à recevoir les acides condensés.

La disposition qui vient d'être décrite permet d'effectuer un mélange exact et immédiat de la benzine qu'on introduit dans la chaudière avec le mélange acide qui y afflue petit à petit. Une agitation incessante empêche la formation de couches distinctes qui avaient une certaine tendance à se former dans l'ancien appareil établi verticalement. On peut opérer sur 300 ki-

(1) Voici l'historique de cette découverte. Dès 1860, M. Ch. Lauth a obtenu de la fuchsine en chauffant un mélange d'aniline, de nitrobenzine et de chlorure stanneux. En 1861, MM. Laurent et Casthelaz ont pris un brevet pour l'obtention d'une matière rouge par l'action du fer sur la nitrobenzine en présence de l'acide chlorhydrique. Le brevet de M. Coupier, fondé sur une réaction analogue à celle qui a été indiquée par M. Lauth, est de 1866. M. Coupier propose de faire réagir la nitrobenzine commerciale sur l'aniline (lourde) en présence du fer et de l'acide chlorhydrique.

logrammes de benzine, et si l'on a soin de continuer l'agitation et l'aspiration jusqu'à disparition complète des vapeurs nitreuses.

Le soutirage de l'acide et de la nitrobenzine acide n'offre plus aucun inconvénient pour les ouvriers. Le lavage de la nitrobenzine s'effectue dans des appareils qui permettent une décantation continue, sous un courant d'eau constant.

Aniline.

Le mode opératoire indiqué par M. Nicholson (1) pour la préparation de l'aniline a subi la modification suivante. La réduction de la nitrobenzine par le fer et l'acide acétique étant opérée, au lieu de distiller le tout, on peut séparer par décantation la plus grande partie de l'aniline formée. A cet effet, les cornues sont munies de robinets superposés. On sature donc par la soude l'acétate d'aniline formé, et, après avoir agité, on laisse reposer. L'aniline mise en liberté surnage et est soutirée. Après rectification, on peut la livrer au commerce. On retire la portion qui reste dans la cornue par entraînement à l'aide de la vapeur d'eau. On réalise ainsi une économie notable de charbon, on réduit la durée de l'opération, et, chose importante, on augmente le rendement. En effet, en distillant le tout à l'aide de la vapeur d'eau, on perd la petite quantité d'aniline qui se dissout dans l'eau condensée (environ 2 pour 100).

Le prix de l'aniline est descendu aujourd'hui à 4 francs le kilogramme.

§ 2.

NITROTOLUÈNES ET TOLUIDINES

Les deux toluidines employées dans l'industrie sont la toluidine solide, connue depuis longtemps, et la pseudotoluidine. Elles prennent naissance par la réduction de deux nitrotoluènes distincts, dont l'un est solide et l'autre liquide. Ces deux nitrotoluènes isomériques prennent naissance en même temps par l'action de l'acide nitrique sur le toluène. En industrie, on ne les sépare pas, mais on les transforme en toluidine et en pseudo-toluidine qu'on parvient à séparer. Seulement, suivant la manière dont on attaque le toluène par l'acide nitrique, on peut faire prédominer l'un ou l'autre des deux nitrotoluènes dont il s'agit (2).

La nitration du toluène pur s'opère dans des appareils identiques à ceux qu'on a décrits pour la nitration de la benzine. L'opération exige une surveillance particulière et un tour de main spécial, suivant qu'on veut obtenir une plus forte proportion de nitrotoluène solide ou de nîtrotoluène liquide. Dans le premier cas, M. Charles Girard conseille d'employer de l'acide nitrique fumant, complétement débarrassé de vapeurs nitreuses. L'attaque doit se faire à la température la plus basse possible. Veut-on obtenir, au contraire, une plus forte proportion de nitrotoluène liquide, on emploie un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, et on peut laisser la température s'élever un peu.

Quoi qu'il en soit, la réduction du mélange des nitrotoluènes s'opère, comme celle de la nitrobenzine, par le fer et l'acide acétique. Une partie de la toluidine est séparée par décan-

---

(1) Rapport de 1867, t. VII, p. 236.

(2) Les réactions qui donnent naissance aux nitrotoluènes et aux toluidines, analogues à celles qui engendrent la nitrobenzine et l'aniline, sont exprimées par les équations suivantes :

$$\underbrace{C^6H^5.CH^3}_{\text{Toluène.}} + \underbrace{AzO^2.OH}_{\text{Acide azotique.}} = \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\AzH^2\end{matrix}\right.}_{\text{Nitrotoluènes.}} + H^2O$$

$$\underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\AzO^2\end{matrix}\right.}_{\text{Nitrotoluènes.}} + H^6 = \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\AzH^2\end{matrix}\right.}_{\text{Toluidines.}} + 2H^2O$$

On connaît trois nitrotoluènes et trois toluidines correspondantes. Il n'est question ici que de deux de ces isomères.

tation, l'autre par entraînement de vapeur d'eau. On rectifie le produit. Il s'agit maintenant de séparer les deux toluidines formées en même temps. A cet effet, on traite le mélange dans de grandes cornues avec de l'acide sulfurique étendu d'eau, de manière à saturer incomplétement la base. On fait bouillir pendant quelque temps et l'on entraîne mécaniquement l'excès de base par un courant de vapeur d'eau. Dans ces conditions, il reste dans la cornue un sulfate de toluidine, tandis que la pseudotoluidine, moins énergique dans ses affinités, passe à la distillation. Le sulfate de toluidine qui reste, étant décomposé par un alcali, fournit la toluidine solide. La base qui a passé à la distillation et qui consiste principalement en pseudotoluidine renferme encore 7 à 8 pour 100 de toluidine solide. Une nouvelle saturation fractionnée permet d'en séparer la pseudotoluidine pure.

Ce procédé, indiqué par MM. de Laire et Vogt, permet de préparer à l'état de pureté les deux toluidines. Et cela n'est pas sans importance. En effet, on a intérêt à obtenir la toluidine solide pure, en vue de la préparation de la ditoluylamine (dicrésylamine). Celle-ci fournit une matière colorante bleue, lorsqu'on la traite par le chlorure de carbone en présence de la diphénylamine. Or, la dicrésylamine dérivée de la toluidine solide possède seule cette propriété ; celle qui dérive de la pseudo-toluidine donne, dans les mêmes circonstances, une couleur acajou (1).

§ 3.

PRÉPARATION DE LA FUCHSINE OU CHLORHYDRATE DE ROSANILINE

On introduit dans de grandes chaudières chauffées sur voûte, dans un massif de maçonnerie, et d'une capacité de 4,000 litres environ, 1,000 kilogrammes d'aniline commerciale et 1,500 kilogrammes d'une solution très-concentrée d'acide arsénique renfermant 75 pour 100 d'acide. La voûte boulonnée de cette chaudière livre passage, au centre, à un axe qui est en communication avec un agitateur et qu'on met en mouvement pendant toute la durée de l'opération. Sur les côtés, la voûte porte un tuyau abducteur qui conduit dans un serpentin les vapeurs d'eau et d'aniline qui se dégagent. On chauffe de manière à maintenir la température, pendant sept à huit heures, de 190 à 2 0 degrés. Pendant l'opération, il distille de l'aniline et de l'eau qu'on recueille. Lorsque la moitié environ de l'aniline a passé, on retire le feu et on laisse la réaction s'achever d'elle-même en agitant continuellement la masse. On reconnaît que la cuisson est terminée lorsqu'un échantillon prélevé sur la masse, une tâte, comme on dit, devient cassant par le refroidissement. On introduit alors peu à peu une certaine quantité d'eau bouillante dans la chaudière, de manière à « hydrater » la masse et à la fluidifier. Cela fait, on ferme à l'aide d'un robinet le tube abducteur des vapeurs, et l'on fait arriver dans la chaudière de la vapeur à haute pression.

Un autre robinet étant ouvert, la masse est chassée par un coup de vapeur dans de grandes chaudières closes, munies d'agitateurs, et dans lesquelles la dissolution du rouge brut doit s'opérer sous pression.

Dissolution du rouge brut.

Les chaudières ont une capacité de 6,000 litres environ.

Pour une cuite de rouge brut, on emploie 4,000 litres d'eau environ. On y fait arriver de la vapeur d'eau à 5 atmosphères, de manière à élever la température à 140 degrés environ. Au bout de quatre à cinq heures, l'épuisement est terminé.

En ouvrant un robinet, on envoie alors tout le contenu de ces vases clos dans un filtre-presse, où le liquide arrive bouillant et où il laisse déposer le résidu insoluble. Ce résidu renferme, indépendamment d'une certaine quantité de matières ulmiques, de la mauvaniline,

---

(1) $\underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^4.CH^3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az}_{\text{Toluidine.}}$ $\underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^4.CH^3 \\ C^6H^4.CH^3 \end{matrix}\right\} Az}_{\begin{matrix}\text{Ditoluylamine} \\ \text{(dicrésylamine).}\end{matrix}}$

de la violaniline et une petite quantité de sels de rosaniline (arsénite et arséniate). On le soumet à un traitement qui sera indiqué plus loin. Le liquide presque bouillant qui a été chassé par la haute pression de la vapeur à travers les feutres et les trous du filtre-presse, est conduit dans des barques où, sa température s'abaissant à 60 ou 70 degrés, il laisse déposer une matière violette, et où il subit, par conséquent, un premier degré de purification.

Formation, séparation et cristallisation du chlorhydrate de rosaniline.

De ces barques, le liquide est transvasé dans des cristallisoirs. Il renferme de l'arsénite et de l'arséniate de rosaniline. Il s'agit de le transformer en chlorhydrate et de séparer ce dernier.

A cet effet, on ajoute à la liqueur du sel marin, dans la proportion de 120 kilogrammes pour 100 kilogrammes de rouge brut. Cette addition de sel marin est faite dans un double but : premièrement, elle détermine une double décomposition qui donne naissance à du chlorhydrate de rosaniline, de l'arsénite et de l'arséniate de sodium ; en second lieu, elle donne lieu à la séparation du chlorhydrate de rosaniline formé, lequel est insoluble dans une solution saline suffisamment concentrée. Il se sépare donc, soit sous forme cristallisée, soit à l'état amorphe, et vient se rassembler à la surface. On le recueille, et, au bout de quelques jours, on coule la liqueur dans de vastes réservoirs, où elle laisse déposer une petite quantité de matière colorante, laissant une eau-mère dont nous indiquons le traitement ci-après.

Le chlorhydrate de rosaniline recueilli dans l'opération précédente est repris, dans des cuves chauffées à la vapeur, par 40 à 50 fois son poids d'eau. La solution est passée au filtre et abandonnée au refroidissement dans des cristallisoirs. Le sel se dépose sous forme de cristaux magnifiques aux reflets verts irisés, soit sur les parois des barques, soit sur des tiges de cuivre qui plongent dans la solution. Les eaux-mères qui ont laissé déposer ces cristaux sont précipitées par le sel marin. Il se sépare du chlorhydrate de rosaniline qu'on purifie par cristallisation, comme il vient d'être dit, et il reste une nouvelle eau-mère renfermant des matières jaunes. On les réunit aux eaux-mères du chlorhydrate brut.

Les résidus qui restent sur le filtre sont repris par l'eau bouillante et traités comme les matières brutes.

Traitement des eaux-mères du chlorhydrate de rosaniline.

Les eaux-mères salées dont le chlorhydrate de rosaniline s'est déposé contiennent, indépendamment d'une petite quantité de rosaniline, une matière colorante jaune, de l'aniline, de l'arsénite et de l'arséniate de sodium. On précipite ces diverses matières par le carbonate de soude et l'on filtre. Le précipité rouge grenat ainsi formé renferme de la rosaniline et de la chrysaniline. Il est repris par l'eau bouillante additionnée d'acide chlorhydrique. La liqueur est précipitée par le sel marin en solution concentrée.

Le produit ainsi obtenu est livré au commerce sous le nom de grenat (marque J. O. O.) ou de fuchsine jaune. C'est un mélange de chlorhydrate de rosaniline et de chrysaniline. Celui-ci donnant du jaune, le mélange fournit en teinture des nuances plus rouges que la rosaniline pure, dont la teinte tire sur le violet.

Pour séparer entièrement les deux matières colorantes, on peut dissoudre le mélange à chaud dans des solutions acides ; le chlorhydrate de rosaniline se dépose, celui de chrysaniline reste en solution avec une certaine quantité du premier chlorhydrate.

Quant à la liqueur qui a été séparée du précipité formé par le carbonate de soude, elle renferme de l'arsénite et de l'arséniate de soude, ainsi que de l'aniline. On y ajoute un excès de chaux et l'on distille. Il passe une eau laiteuse que l'on verse dans des tonneaux, où l'aniline se sépare et se rassemble au fond ; l'eau qui surnage et qui est saturée d'aniline rentre dans le travail ; on s'en sert comme de dissolvant.

Le précipité calcaire qui reste dans les chaudières, et qui renferme tout l'arsenic à l'état d'arsénite et d'arséniate de chaux, constitue le dernier résidu. On le met de côté et l'on peut quelquefois s'en débarrasser en l'utilisant comme matière première pour la fabrication des acides de l'arsenic.

Rosaniline.

Pour la fabrication du bleu et pour d'autres usages, on a besoin de préparer de la rosaniline libre par la décomposition de son chlorhydrate. Pour cela, on dissout ce sel dans 25 ou 30 fois son poids d'eau. La dissolution s'opère dans des chaudières à la pression ordinaire. Lorsqu'elle est terminée, on filtre et l'on ajoute à la liqueur de la soude caustique en léger excès. Par le refroidissement, la rosaniline, qui est soluble à chaud dans des liqueurs légèrement alcalines, se dépose sous forme de cristaux peu colorés.

Un autre procédé consiste à décomposer sous pression le chlorhydrate de rosaniline par l'eau de chaux. On laisse cristalliser par le refroidissement et on reprend les cristaux par l'alcool étendu. La rosaniline seule se dissout et la chrysaniline reste à l'état insoluble, mêlée avec un léger excès de rosaniline. On peut retrouver l'alcool par la distillation. (Nicholson.)

Traitement de la matière violette déposée par le refroidissement de la solution du rouge.

On reprend ce dépôt par l'eau bouillante, qui lui enlève une certaine quantité de sel de rosaniline et laisse un résidu de mauvaniline. Cette dernière est bleue et insoluble dans l'eau. On en tire parti en teinture.

Traitement des résidus insolubles provenant de la dissolution du rouge brut.

Les résidus insolubles qui restent dans les filtres-presses renferment encore une certaine quantité de rosaniline, qu'on en extrait en les faisant bouillir avec de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique. La solution est filtrée, puis précipitée par le sel marin ; le chlorhydrate de rosaniline se sépare et est purifié par cristallisation, comme il a été dit plus haut.

Le résidu qui refuse de se dissoudre dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique est soumis à l'ébullition avec de l'eau fortement additionnée d'acide chlorhydrique. La solution est filtrée et précipitée par un lait de chaux.

On obtient ainsi un produit dont on peut tirer parti en teinture pour obtenir des nuances marron. On le recueille sur un filtre et on le livre au commerce sous forme de pâte. Il est insoluble dans l'eau. Pour teindre avec ce produit, on le met en suspension dans l'eau, et l'on plonge la laine dans ce bain. La matière colorante s'y fixe directement sans mordant, par une simple ébullition avec de l'eau.

§ 4.

FABRICATION DE LA ROSANILINE PAR LA RÉACTION DE LA NITROBENZINE SUR L'ANILINE

Procédé Coupier.

Dans des chaudières en fonte émaillée, d'une capacité de 90 litres, on introduit :

Aniline pour rouge (avec toluidine).	38	kilogrammes.
Nitrobenzine	17 à 20	—
Acide chlorhydrique	18 à 20	—
Fer (tournure de fonte)	2	—

Chaque chaudière est surmontée d'une voûte faisant fonction de chapiteau, et que l'on fixe sur le rebord de la chaudière au moyen de pinces et d'un lut formé avec du silicate de soude et de la craie. Le centre de la voûte livre passage à un agitateur. Une tubulure que l'on ferme avec un bouchon permet de prélever des prises. Un large tuyau abducteur livre passage aux vapeurs d'aniline, de nitrobenzine et d'eau qui se dégagent pendant l'opération.

Par une disposition ingénieuse, ce tuyau vient s'engager dans un tube de condensation en zinc qui est incliné à 45 degrés environ et qui est ouvert des deux côtés. C'est dans ce tube, simplement refroidi par l'air ambiant, que viennent s'élever les vapeurs ; le liquide condensé ruisselle en sens contraire et tombe dans des seaux qui sont placés au-dessous de l'extrémité inférieure du tube. Par cette même extrémité, placée à 20 centimètres environ au-dessous du point de jonction du tube abducteur et du tube réfrigérant, un courant d'air est sans cesse

appelé dans le dernier, et cet appel prévient les fuites qui pourraient se produire dans la cornue.

L'appareil étant ainsi disposé, on chauffe à 180 degrés environ et l'on maintient cette température pendant cinq heures.

Le mélange demeure longtemps à l'état fluide ; à la fin, il s'épaissit et l'on doit l'agiter. En même temps, la température s'élève de 184 à 195 degrés. La cuite terminée, on défait la voûte de la cornue et l'on puise le contenu avec des cuillers pour le couler dans des plateaux en tôle avec rebords. C'est le rouge brut. Il présente, après refroidissement, les reflets mordorés et la cassure conchoïde bien connus.

La réaction qui se passe dans cette opération est fort intéressante. L'aniline n'est pas oxydée directement par le groupe nitrogéné de la benzine. C'est par l'intermédiaire du fer que l'oxygène est transporté à l'aniline. A la fin de l'opération, le fer reste à l'état d'oxyde ferrique. Mais, pendant l'opération elle-même et à la haute température où elle s'opère, on peut supposer que c'est du chlorure ferrique qui existe dans la masse et qui est alternativement réduit et régénéré (1). Ainsi, par l'action de l'acide chlorhydrique sur le fer, en présence du groupe nitrogéné dont il s'agit, il se forme du chlorure ferrique ; celui-ci étant réduit, une nouvelle quantité de chlore provenant de la même source le convertit de nouveau en chlorure ferrique, et ainsi de suite.

Le rouge brut ainsi obtenu renferme environ 25 pour 100 d'aniline, qu'il faut extraire. Pour cela, on dissout le chlorhydrate brut dans l'eau, on sature exactement le chlorhydrate d'aniline par la chaux et l'on distille ; l'aniline passe avec l'eau. Le chlorure de calcium formé précipite le chlorhydrate de rosaniline. On dissout celui-ci dans l'eau, on filtre et l'on fait cristalliser. Ces opérations s'exécutent dans des cuves superposées. On peut aussi faire dissoudre le chlorhydrate brut dans l'eau, précipiter le chlorhydrate de rosaniline par le sel marin et retirer l'aniline des eaux-mères en distillant celles-ci avec la chaux.

§ 5.

VIOLANILINE ET BLEU COUPIER

La violaniline se forme toujours, en même temps que la mauvaniline, comme produit secondaire dans la préparation de la rosaniline. La violaniline resulte, en effet, de l'oxydation de 3 molécules d'aniline qui se soudent après avoir perdu 6 atomes d'hydrogène ; et la mauvaniline, de l'oxydation de 2 molécules d'aniline et de 1 molécule de toluidine qui se soudent après avoir perdu 6 atomes d'hydrogène (2). La violaniline, la mauvaniline et la rosaniline

---

(1) Il est possible que, dans cette réaction, il se forme un azo dérivé de la toluidine analogue à l'amidoazobenzol et à l'azodinaphtyldiamine (amidoazonaphtaline), azo dérivé qui se transforme en rosaniline sous l'influence d'un excès d'aniline. (Ch. Girard.)

$$\underbrace{C^{14}H^{15}Az^3}_{\text{Amidoazo-toluol.}} + \underbrace{C^6H^7AzHCl}_{\text{Chlorhydrate d'aniline.}} = \underbrace{C^{20}H^{19}Az^3}_{\text{Rosaniline.}} + \underbrace{AzH^3.HCl}_{\text{Chlorhydrate d'ammoniaque.}}$$

(1) Les équations suivantes représentent le mode de formation de la violaniline et de la mauvaniline :

$$\underbrace{3\,C^6H^7Az}_{\text{Aniline.}} - 3\,H^2 = \underbrace{C^{18}H^{15}Az^3}_{\text{Violaniline.}}$$

$$\underbrace{2\,C^6H^7Az}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{C^7H^9Az}_{\text{Toluidine.}} - 3\,H^2 = \underbrace{C^{19}H^{17}Az^3}_{\text{Mauvaniline.}}$$

Les rapports qui existent entre la violaniline, la mauvaniline et la rosaniline sont exprimés par les formules suivantes :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^6H^4)''\\(C^6H^4)''\\(C^6H^4)''\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3}_{\text{Violaniline.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^6H^4)''\\(C^6H^4)''\\(C^7H^6)''\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3}_{\text{Mauvaniline.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^6H^4)''\\(C^7H^6)''\\(C^7H^6)''\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3}_{\text{Rosaniline.}}$$

doivent donc se former ensemble, lorsqu'on traite par un réactif oxydant ou déshydrogénant, tel que l'acide arsénique, un mélange d'aniline et de toluidine (1).

Nous avons indiqué le parti que l'on peut tirer de ces produits accessoires qui constituent les résidus de la fabrication de la rosaniline par l'acide arsénique. Il nous reste à mentionner un procédé spécial pour la fabrication de la violaniline, avec laquelle M. Coupier a réussi à fabriquer une matière colorante bleue aujourd'hui très-employée pour la teinture de la laine. Cette matière bleue est le sel de soude d'un acide sulfo-conjugué dérivé de la violaniline.

Fabrication du bleu Coupier.

M. Coupier prépare la violaniline à l'aide du procédé qu'il a appliqué à la fabrication de la rosaniline, c'est-à-dire qu'il chauffe, dans les cornues qui ont été décrites, un mélange d'aniline, de nitrobenzine, d'acide chlorhydrique et de fer. La cuite dure huit heures et la température s'élève à la fin de 180 à 190 degrés. Le produit brut qui résulte de cette cuite est dissous dans 5 fois son poids d'acide sulfurique ordinaire. L'opération, qui dure quatre heures, s'exécute dans des chaudières en fonte que l'on chauffe d'abord à 50 degrés, pour élever, à la fin, la température à 90 degrés. 12 kilogrammes de produit brut, dissous dans l'acide sulfurique, donnent environ 60 kilogrammes d'acide sulfo-conjugué, que l'on précipite en ajoutant 400 litres d'eau. On recueille le précipité bleu sur des filtres en calicot qui sont soutenus par de la toile d'emballage clouée sur un cadre. Ce bleu insoluble, lavé à l'eau pure, peut servir en impression pour faire des noirs et surtout des gris.

Pour le rendre soluble, on le dissout dans la soude caustique. Le sel de soude est évaporé dans des chaudières en tôle chauffées à feu nu. Pour dessécher le sel de soude, on le fait passer sur des plaques de tôle qui sont juxtaposées aux chaudières à évaporation et qui sont chauffées par la chaleur perdue du foyer. Le bleu soluble est livré sous forme de petites masses sèches, amorphes, d'un bleu noirâtre. Il se dissout dans l'eau avec une riche couleur bleue.

Une autre méthode pour la production de la violaniline ou d'une matière analogue consiste à faire réagir le nitrite de soude sur une solution de chlorhydrate d'aniline. Il se forme du diazoamidobenzol, lequel, chauffé avec un sel d'aniline à 160 degrés, fournit de la violaniline, en vertu d'une réaction découverte par MM. Hofmann et Geyger (2).

§ 6.

BLEUS DE ROSANILINE

Le bleu de rosaniline a été découvert, en 1860, par MM. Ch. Girard et de Laire, qui l'ont obtenu en chauffant de 160 à 180 degrés un mélange d'aniline et de chlorhydrate de rosaniline. Par une réaction qui est devenue féconde depuis, il se dégage de l'ammoniaque et il se forme de la rosaniline phénylée, qui est le *bleu de Lyon*. Suivant le mode de fabrication qu'on a employé, on en distingue aujourd'hui diverses variétés qu'on peut ramener à trois catégories, savoir : les *bleus directs*, les *bleus purifiés*, les *bleus lumière*.

Ces bleus, insolubles dans l'eau, sont employés en teinture à l'état de solution alcoolique. C'est un inconvénient que M. Nicholson est parvenu à surmonter, en 1862, par la découverte des *bleus solubles*, qu'il a obtenus en traitant le bleu de Lyon par l'acide sulfurique.

Enfin, on a décrit sous le nom de *bleus d'aniline* ou *d'azurine* une matière colorante bleue, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'esprit de bois, et qu'on obtient en faisant réagir sur une solution de chlorhydrate d'aniline dans l'eau alcoolisée un mélange de chlorate de potasse et

(1) C'est l'excès d'aniline qui n'a pu entrer en réaction pour la formation des groupes toluéniques de la rosaniline. Cette aniline ne doit plus renfermer de toluidine, tout ce qui existait de cette base dans l'aniline lourde étant entré en réaction.

(2) $\underbrace{C^{12}H^{11}Az^3}_{\text{Diazoamido-benzol.}} + \underbrace{C^6H^7AzHCl}_{\text{Chlorhydrate d'aniline.}} = \underbrace{C^{18}H^{15}A^3}_{\text{Violaniline.}} + AzH^3HCl$

d'acide chlorhydrique. L'insolubilité de ce corps a fait renoncer à son emploi en teinture, mais on parvient à le fixer sur les tissus par l'impression, en appliquant sur les pièces de coton un mélange épaissi à la gomme de chlorhydrate d'aniline, de chlorate de potasse et d'acide acétique, exposant à l'air pendant deux ou trois heures et passant ensuite dans un bain d'alcali ou de bichromate de potasse.

Nous ne décrirons ici que les bleus de rosaniline dits *bleus de Lyon*, et les bleus solubles. Je dois les indications qui vont suivre à l'obligeance de M. Poirrier, qui a bien voulu m'admettre à plusieurs reprises dans sa magnifique usine et me mettre à même de suivre le détail des opérations.

Préparation des bleus de rosaniline.

Elle s'effectue aujourd'hui dans des chaudières de 250 litres, munies d'un agitateur et qu'on chauffe au bain d'huile ; on y introduit 20 kilogrammes de rosaniline cristallisée qui présente une teinte grenat et une quantité d'aniline qui varie de 4 à 8 kilogrammes, suivant la nuance que l'on veut produire. On ajoute 10 pour 100 environ d'acide benzoïque cristallisé. On chauffe à 180 degrés. Un thermomètre accuse la température du bain. Pendant l'opération, une certaine quantité d'aniline distille et est condensée dans un serpentin. Suivant les proportions d'aniline employées et la durée de l'opération, on obtient un mélange de rosaniline monophénylée, de rosaniline diphénylée et de rosaniline triphénylée, mélange dans lequel domine soit le premier, soit le second, soit le troisième de ces corps. Le bleu formé est plus ou moins teinté de rouge, la rosaniline monophénylée donnant le bleu le plus rouge, la diphénylée du bleu, et la triphénylée du bleu bleu. Pour juger du degré d'avancement de l'opération et de la nuance obtenue, un ouvrier prélève de temps en temps une « tâte » qu'il dépose sur une assiette à côté d'un échantillon servant de type. L'un et l'autre étant arrosés d'alcool, les solutions alcooliques s'étalent sur l'assiette inclinée, et la comparaison des nuances devient facile.

L'opération terminée, il est nécessaire d'interrompre brusquement l'action de la chaleur. Pour cela, la chaudière est enlevée par une grue et déposée sur une plate-forme disposée à une petite distance du fourneau, à côté et au-dessous d'une grande cuve qui doit recevoir le contenu de la chaudière. On vide celle-ci en exerçant une pression au moyen d'une pompe à air. Le contenu visqueux de la chaudière est chassé dans la cuve, qui est munie d'agitateurs et dans laquelle on traite le produit brut par de l'acide chlorhydrique dans le but d'en extraire l'aniline en excès. On brasse le tout; le bleu reste à l'état insoluble. On le recueille sur des feutres et on le lave à l'eau bouillante. L'opération du lavage s'exécute dans des cuves. On ajoute à l'eau une petite quantité d'acide chlorhydrique. On extrait ainsi ce qui reste de chlorhydrate d'aniline, ainsi que des impuretés grises.

Des filtres, disposés au-dessous de ces cuves, en reçoivent le contenu et séparent le bleu sous la forme d'une matière pulvérulente verdâtre. Le chlorhydrate d'aniline provenant soit du traitement direct par l'acide chlorhydrique, soit des lavages, est distillé avec de la chaux on retrouve ainsi l'aniline qu'il renferme.

Bleus purifiés.

L'opération qui vient d'être décrite subit quelques modifications dans le cas où il s'agit de préparer des bleus très-purs. On ajoute alors à la matière visqueuse brute des chaudières, de l'alcool (1), et on fait couler le tout par filets dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. L'addition d'alcool a pour but et pour effet la dissolution d'impuretés et d'une certaine quantité de matière rouge, c'est-à-dire de rosaniline non complétement phénylée. Cette opération étant exécutée dans de grandes cuves, on filtre et l'on recueille le bleu qui est demeuré insoluble ; puis on neutralise exactement la solution acide et alcoolique. La matière colorante impure qui s'était dissoute se sépare et est recueillie. C'est un bleu de qualité inférieure qui

(1) Dans certains cas, on remplace l'alcool par la benzine.

est livré au commerce avec une marque particulière. La solution neutre alcoolique est ensuite soumise à la distillation dans le but d'en séparer l'alcool. La liqueur aqueuse qui reste, distillée avec un excès de chaux, fournit de l'aniline, comme il a été dit plus haut.

Bleus lumière.

On nomme ainsi des bleus tout à fait privés de violet et qui conservent à la lumière artificielle la teinte pure et franche du bleu de ciel. Cette belle matière est formée par la rosaniline triphénylée pure. MM. C. Girard et de Laire ont indiqué le procédé suivant pour obtenir le bleu lumière. On prend un bleu purifié, de bonne qualité, on le réduit en poudre fine, et, après quelques lavages à l'alcool chaud, on dissout le résidu dans un mélange d'aniline et d'alcool bouillant. On filtre et on ajoute à la solution de l'ammoniaque, ou, mieux encore, une solution alcoolique de soude caustique. Une petite partie du bleu se précipite à l'état de base. Après le refroidissement, on recueille sur un filtre la partie insoluble ; on précipite le bleu de la solution en ajoutant à celle-ci de l'acide chlorhydrique concentré ; on laisse refroidir complétement et l'on filtre.

Le bleu qui résulte de ces divers traitements est le « bleu à l'alcool. » Il est soluble dans ce véhicule et insoluble dans l'eau. Il ne peut donc être employé en teinture qu'en solution alcoolique. On verse cette solution petit à petit dans le bain de teinture, procédé qui donne lieu à la perte de l'alcool et qui présente de grandes difficultés dans l'application, au point de vue de la production de teintes uniformes.

Ce sont là des inconvénients auxquels on est parvenu à remédier dans ces dernières années par la préparation des bleus dits *solubles* dont nous allons traiter.

Bleus solubles.

La préparation de ces bleus est fondée sur la propriété que possède la rosaniline triphénylée de former avec l'acide sulfurique divers dérivés sulfo-conjugués.

Le premier de ces acides sulfo-conjugués a été préparé, dès 1862, par M. Nicholson, qui a été guidé dans cette recherche par certaines analogies qui existent entre la rosaniline triphénylée et l'indigo. Pour obtenir cet acide sulfo-conjugué de la rosaniline triphénylée, analogue à l'acide sulfindigotique, M. Nicholson chauffait, dans des chaudières à double fond, 10 kilogrammes de sulfate de rosaniline triphénylée et 40 kilogrammes d'acide sulfurique. La température était portée à 140 degrés environ et l'opération était arrêtée lorsque, la masse étant devenue homogène, un petit échantillon se dissolvait entièrement dans l'ammoniaque. Après refroidissement, le contenu des chaudières était coulé petit à petit dans 8 ou 10 fois son poids d'eau qu'on agitait constamment. Le bleu était ainsi précipité. On le recueillait sur un filtre, on le lavait jusqu'à commencement de dissolution, puis on le séchait soit par compression, soit par essorage. Enfin, on introduisait le précipité dans un vase en fonte émaillée et on y ajoutait un léger excès d'ammoniaque en chauffant. On formait ainsi un sel ammoniacal qui venait surnager sous forme d'une masse dorée qui était recueillie, séchée et pulvérisée.

Le produit ainsi obtenu a été accepté difficilement par les teinturiers. Il présentait, à la vérité, l'avantage de ne pas déteindre par le frottement, mais il donnait sur la laine et sur la soie des teintures qui résistaient moins bien à la lumière, aux alcalis et aux savons, que les nuances fournies par la rosaniline triphénylée insoluble. Aujourd'hui, grâce aux perfectionnements introduits dans la fabrication et à la variété des produits obtenus, ces bleus solubles sont acceptés.

Celui de Nicholson était principalement formé de rosaniline triphénylée tétrasulfurique. On en connaît aujourd'hui trois autres qui offrent une composition différente et qui répondent à diverses indications. Voici d'abord la nomenclature et la composition de ces produits :

1° Rosaniline triphénylée monosulfurique :

$$C^{20}H^{16}\left\{\begin{matrix}(C^6H^5)^2\\(C^6H^4.SO^3H)\end{matrix}\right\}Az^3H^2.O$$

2° Rosaniline triphénylée disulfurique :

$$C^{20}H^{16}\left\{\begin{matrix}(C^6H^5)^2\\(C^6H^3.2SO^3H)\end{matrix}\right\}Az^3$$

3° Rosaniline triphénylée trisulfurique :

$$C^{20}H^{16}\left\{\begin{matrix}(C^6H^5)^2\\(C^6H^2.3SO^3H)\end{matrix}\right\}Az^3$$

4° Rosaniline triphénylée tétrasulfurique :

$$C^{20}H^{16}\left\{\begin{matrix}(C^6H^5)\\2(C^6H^3.2SO^3H)\end{matrix}\right\}Az^3 \text{ (1)}$$

Suivant la quantité d'acide sulfurique ainsi combiné, la solubilité dans l'eau augmente, mais en même temps la solidité à la lumière et à l'air diminue, le composé le plus riche en acide sulfurique (l'acide tétrasulfuré) étant à la fois le plus soluble et le moins fixe en teinture. En 1869, on fabriquait principalement les combinaisons sulfo-conjuguées les plus riches en acide sulfurique. Aujourd'hui, on produit de préférence les combinaisons mono et disulfuriques. Ajoutons que chacune de ces matières répond à une indication donnée, la combinaison monosulfurique étant principalement employée pour la teinture de la laine, la combinaison disulfurique pour la teinture de la soie, et la trisulfurique pour celle du coton.

Nous allons entrer dans quelques détails sur la préparation de tous ces produits.

Préparation des combinaisons sulfoconjuguées de la rosaniline triphénylée.

On verse de l'acide sulfurique soit pur, soit mélangé avec de l'acide sulfurique fumant, dans de grands vases en grès, placés eux-mêmes dans des vases enveloppants en cuivre, ces derniers destinés à recevoir le produit en cas de rupture du premier vase. Dans cet acide, on introduit par petites portions du bleu en poudre, en ayant soin d'agiter continuellement.

La température s'élève naturellement. On doit éviter qu'elle ne dépasse 40 degrés dans le cas où l'on veut obtenir la combinaison monosulfurique, 50 degrés pour la combinaison disulfurique, 60 degrés pour la combinaison trisulfurique. On laisse les matières réagir de quatre à douze heures, suivant le degré de sulfatation que l'on veut obtenir, et l'on juge de l'état de l'opération en prélevant de temps en temps des « tâtes. » Les trois acides sulfo-conjugués dont il s'agit présentent des différences de solubilité qui permettent d'en reconnaître la présence dans le produit fabriqué.

L'acide monosulfo-conjugué est insoluble dans l'eau, mais son sel de soude est soluble. La solution avec excès d'alcali présente une teinte brun marron foncé.

L'acide disulfo-conjugué est soluble dans l'eau pure, insoluble dans l'eau additionnée d'acide sulfurique. Dissous dans un excès d'alcali, il fournit une solution d'un jaune acajou.

L'acide trisulfo-conjugué est soluble non-seulement dans l'eau pure, mais aussi dans une eau acide ou alcaline. La solution, dans un excès d'alcali, est incolore.

C'est à ces caractères qu'on les reconnaît. On parvient à les séparer en se fondant sur les mêmes propriétés.

1° *Acide monosulfo-conjugué.* — Pour le préparer, on opère comme il a été dit ci-dessus, en employant de l'acide sulfurique ordinaire exempt de produits nitreux. La réaction étant terminée, on verse le tout dans l'eau et l'on filtre.

---

(1) On a supposé que les groupes SO^3H des acides sulfo-conjugués étaient substitués à l'hydrogène d'un même groupe phénylique ; c'est là une hypothèse qui aurait besoin d'être démontrée. Les groupes SO^3H pourraient être répartis entre les divers groupes phényliques, comme le montrent les formules suivantes :

$$\underbrace{C^{20}H^{16}\left\{\begin{matrix}(C^6H^5\\(C^6H^4.SO^3H^2)\end{matrix}\right\}Az^3}_{\text{Rosaniline triphénylée disulfurique.}} \quad \underbrace{C^{20}H^{16}(C^6H^4.SO^3H^3)Az^3}_{\text{Rosaniline triphénylée trisulfurique.}} \quad \underbrace{C^{20}H^{16}\left\{\begin{matrix}(C^6H^4.SO^3H)^2\\C^6H^3.2SO^3H\end{matrix}\right\}Az^3}_{\text{Rosaniline triphénylée tétrasulfurique.}}$$

L'acide monosulfo-conjugué reste sur le filtre. On le presse et on le lave. Puis on le transforme en sel de soude, en y ajoutant de la lessive de soude en quantité suffisante pour dissoudre le tout. On filtre la solution chaude et on l'évapore jusqu'à consistance de pâte. La dessiccation de cette pâte se fait dans des étuves à *air chaud*, dans lesquelles l'air est appelé par un ventilateur.

L'acide monosulfo-conjugué est insoluble dans l'eau pure et dans l'eau acide, mais son sel de soude est soluble, quoique assez difficilement à froid. La solution, peu colorée, sert à teindre la laine. On teint sur bain neutre et l'on fait passer ensuite dans un bain acide pour développer la couleur. C'est le bleu Nicholson.

Les différentes marques de bleu alcalin qui existent dans le commerce et qui sont désignées par les lettres B, BB, BBB, BBBB, correspondent aux divers degrés de purification du bleu primitif employé pour la préparation du bleu soluble.

2° *Acide disulfo-conjugué.* — Lorsqu'on veut le produire en proportion notable (1), on prolonge le temps de l'opération, en employant une quantité d'acide sulfurique ordinaire plus considérable et élevant la température à 50 degrés environ, comme il a été dit plus haut. Plus soluble dans l'eau que le précédent, ce corps est insoluble dans l'eau acide. On peut donc le précipiter par l'eau en maintenant dans la liqueur un grand excès d'acide. On peut même le laver un peu après l'avoir recueilli par un filtre, pourvu qu'on maintienne une petite quantité d'acide sulfurique dans la pâte. On sature celle-ci par l'ammoniaque. Le sel ammoniacal ainsi formé est assez soluble dans l'eau froide, plus soluble même que l'acide disulfo-conjugué libre. C'est ce sel ammoniacal qui constitue le bleu soluble employé dans la teinture de la soie.

3° *Acide trisulfo-conjugué.* — Il se forme dans les mêmes conditions que le précédent, mais à une température un peu plus élevée. On emploie pour 1 partie de bleu 6 parties d'un mélange d'acide sulfurique (4 parties) et d'acide sulfurique fumant (2 parties). Cet acide trisulfo-conjugué, soluble dans l'eau pure, se dissout aussi dans l'eau acide. Pour le débarrasser de l'excès d'acide sulfurique, il faut donc saturer ce dernier par la chaux ou par la baryte, filtrer pour séparer le sulfate insoluble, faire passer un courant d'acide carbonique afin d'enlever l'excès de chaux ou de baryte, et décomposer la solution par le carbonate ou le sulfate de soude. Le sel alcalin est très-soluble dans l'eau. On évapore la solution et l'on dessèche le résidu pâteux dans l'étuve à air chaud, comme il a été dit plus haut.

4° *Acide tétrasulfo-conjugué.* — Il prend naissance lorsqu'on opère, par le procédé primitivement indiqué par Nicholson, en présence d'un grand excès d'acide sulfurique et à une température supérieure à 100 degrés. On emploie parties égales d'acide fumant et d'acide ordinaire.

Pour séparer l'acide tétrasulfo-conjugué de l'excès d'acide sulfurique, on emploie le procédé qui vient d'être décrit pour la préparation de l'acide trisulfo-conjugue.

A l'état libre, cet acide est très-soluble dans l'eau pure et acidulée ; il forme, avec les alcalis, les terres alcalines et les oxydes métalliques proprement dits des sels solubles dans l'eau.

Nous renvoyons pour la suite de ce rapport aux articles que M. Émile Kopp a écrits dans son *Compte-rendu* de l'Exposition de Vienne, nos de décembre 1875 et janvier 1876, du *Moniteur scientifique*.

La partie du rapport de M. Wurtz que nous venons de reproduire n'avait pas été traitée par notre regretté collaborateur, qui s'était borné à passer en revue les couleurs nouvelles et les derniers progrès accomplis.

Profitons de cette occasion pour annoncer à nos lecteurs que MM. Wurtz et Georges Mas-

---

(1) Il est à remarquer que, dans l'opération dont il s'agit, les divers acides sulfo-conjugués se forment en même temps, et qu'on arrive simplement à faire prédominer l'un ou l'autre, suivant les conditions de l'opération.

son, qui nous ont si libéralement permis de reproduire ce qui nous était nécessaire pour nous compléter, ont eu l'heureuse idée d'extraire des cinq gros volumes de l'Exposition de Vienne toute la partie qui traite des couleurs d'aniline.

Le volume sous presse qu'ils vont publier sera donc un traité complet des couleurs d'aniline avec gravures sur bois et planches hors texte, plus des échantillons d'étoffes teintes qui viendront encore augmenter l'intérêt du sujet. Or, dans le rapport publié par le Gouvernement, il n'y a ni planches ni étoffes teintes, ce qui justifie complétement la réimpression qu'ils ont faite. Ajoutons que, par la manière magistrale dont le rapport de M. Wurtz est traité, il ne fait double emploi avec aucun autre ouvrage traitant le même sujet. Nous ne pouvons donc qu'engager nos lecteurs à se le procurer. D. Q.

DES PROGRÈS RÉCENTS DE L'INDUSTRIE DU NOIR D'ANILINE

Par Antony Guyard (Hugo Tamm).

A la page 45 du tome XXV du *Bulletin de la Société chimique de Paris*, se trouve l'extrait suivant du brevet pris par M. R. Pinckney, *sur des perfectionnements dans la production du noir d'aniline pour la teinture et pour l'impression.*

Le procédé de l'auteur consiste dans le traitement d'un sel d'aniline par les composés du vanadium ou de l'uranium, seuls ou conjointement avec un sel de nickel, en présence d'un agent oxydant tel que les chlorates. Pour la teinture, dit-il, on plonge les tissus dans un mélange de ces substances, ou bien on procède par immersions successives, d'abord dans le bain métallique, puis dans le bain contenant le sel d'aniline.

Les proportions des divers éléments nécessaires peuvent varier suivant les tissus ou produits à teindre, mais les proportions suivantes semblent les plus avantageuses :

Chlorhydrate d'aniline.....	150 parties.
Sel de vanadium.....	18.5 —
Chlorure de nickel.....	20 —
Chlorate de potasse.....	100 —
Eau.....	2.500 —

La teinture peut se faire à froid ou à chaud.

Pour l'impression, on peut employer les proportions ci-dessous :

Chlorhydrate d'aniline.....	150 parties.
Sel d'uranium ou de vanadium....	18.5 —
Chlorure de nickel.....	20 —
Chlorate de soude ou potasse.....	150 à 100 —
Eau.....	1.200 —

On épaissit à la gomme ou à la dextrine.

Dans ces quelques lignes, se trouvent indiquées à la fois une erreur considérable (1), et le plus grand perfectionnement encore introduit dans l'industrie du noir d'aniline, en ce qui touche, du moins, au mode de formation de ce noir; car nous verrons plus loin une autre découverte, celle du *sel préservateur de Casthelaz*, se révéler comme le plus grand perfectionnement encore introduit dans l'application du noir d'aniline soit à la teinture, soit à l'impression.

L'action des sels de vanadium, une des plus importantes et des plus curieuse de la chimie, m'a permis d'étudier avec beaucoup de soin les phénomènes de la production du noir d'aniline et d'élucider très-complétement la théorie assez obscure de la formation de ce noir.

---

(1) L'erreur c'est que les sels d'uranium sont impropres à la formation du noir. Il n'y a que les sels uraneux (qu'on ne trouve pas dans le commerce) qui donnent du noir.

Au point de vue pratique, la découverte de l'action des sels de vanadium sur les mélanges de chlorhydrate d'aniline et de chlorates alcalins est de la plus haute importance, parce qu'elle permet de teindre tous les tissus ou fibres d'origine végétale ou animale avec une égale facilité et une égale perfection, et cela sans le secours d'aucun mordant ou d'aucune préparation spéciale. Il suffit, en effet, d'introduire un mélange soluble capable de fournir du noir d'aniline dans une fibre quelconque, et de donner au noir le temps de se former bien complétement, pour qu'il se fixe sur la fibre par précipitation et y reste attaché, sans qu'aucune substance connue l'en puisse détacher.

Je ne connais pas d'exception à cette règle, et pourvu qu'elles soient bien préparées et bien dépourvues de matières grasses, les fibres tissées ou non, du lin, du chanvre ou du coton d'une part, de la soie ou de la laine de l'autre, se teignent également bien.

On a cru longtemps que la laine ne pouvait pas fixer le noir d'aniline, que, disait-on, elle réduisait, et, dans le but de prévenir cette réduction on, oxydait la laine par le chlorure de chaux ou par les hypochlorites alcalins. Je ne discuterai pas ce point, qui a sans doute son importance, ou ce traitement, qui prépare bien les laines et rend des services en pratique ; je ferai observer seulement que les laines bien privées de matières grasses par des lavages répétés aux alcalis absorbent parfaitement les mélanges pour noir d'aniline, surtout les noirs au vanadium, et fixent cette couleur avec autant de facilité que le coton.

Ceci posé, il reste fort peu de chose à dire sur la pratique de la teinture directe en noir d'aniline. La composition des bains peut varier beaucoup, suivant la finesse des tissus, la délicatesse des fibres ou suivant leur nature; mais les manipulations restent sensiblement les mêmes pour les différents cas.

Pour la facilité de l'exposition, je prendrai un bain unique que je considérerai comme type, et j'admettrai que, si une première immersion dans ce bain est insuffisante pour donner au noir toute la beauté ou tout l'éclat dont il est susceptible, on répétera les immersions deux et même trois fois, si cela est necessaire, en donnant après chaque immersion, au noir, le le temps de se bien développer. J'admettrai aussi que, suivant la nature des fibres, on appauvrira ou l'on enrichira le bain en maintenant à peu près les proportions indiquées dans le bain type. Ainsi, pour les fibres les plus délicates du coton, il serait convenable de diminuer de moitié la quantité de sel d'aniline, et pour la laine on pourrait très-bien doubler cette quantité.

Notre bain normal sera donc formé de :

Eau.....	1 litre.
Chlorhydrate d'aniline.....	80 grammes.
Chlorate de soude ou potasse..	35 à 40 grammes.
Chlorure de vanadium.....	1 décigramme à 1 centigramme.

On y plonge les fibres ou les tissus bien préparés, ce qui signifie uniquement, comme je l'ai fait déjà observer, bien dépourvus de matières grasses, on les imprègne bien complétement et bien uniformément du mélange, puis on les expose pendant quelques heures dans des chambres d'oxydation bien aérées et maintenues à une température de 15 à 20 degrés; on élève alors la température jusqu'à 35 ou 40 degrés et l'on maintient les matières à cette température jusqu'à ce qu'elles soient bien desséchées. Si le noir a acquis la teinte et l'intensité voulue, on passe alors au bain de bichromate de potasse, à 10 ou 12 grammes par litre; on sèche de nouveau, puis on lave bien à l'eau et au savon.

Lorsqu'une deuxième et troisième immersion est jugée nécessaire, comme pour les laines et les draps qui absorbent beaucoup de noir ou pour les étoffes de coton, les calicots, par exemple, qui en absorbent fort peu, à cause même de leur peu de porosité, il est avantageux de débarrasser les tissus des sels alcalins déposés pendant la formation du noir, et qui pourraient en obstruer les pores et s'opposer à une précipitation profonde des nouveaux dépôts de noir d'aniline. Ces nouvelles couches de noir se fixent d'ailleurs fort bien sur les premières et augmentent l'intensité, la beauté et surtout le velouté du noir.

On achève la teinture au bichromate de potasse selon l'usage; on sait que cette substance corrige la teinte légèrement verdâtre du noir d'aniline et qu'elle agit économiquement aussi

en précipitant et utilisant ainsi les portions du sel d'aniline qui auraient pu échapper à l'action des chlorates, en même temps qu'elle rehausse l'éclat du noir.

La soie est peut-être la matière qui se teint le plus facilement, et cela sans aucune préparation préalable autre que le dégraissage. En général, une seule immersion est parfaitement suffisante pour teindre la soie en un noir magnifique. Cependant il est très-avantageux d'introduire dans le bain d'aniline une quantité de gomme arabique qui peut s'élever jusqu'à 50 grammes par litre. Le bain étant ainsi légèrement épaissi, la soie se charge dans une seule immersion d'une plus grande quantité de noir; le noir se dépose bien uniformément et la soie conserve intégralement tout son éclat et tout son brillant.

Les opérations de la teinture en noir d'auiline au vanadium sont si simples qu'en vérité il y a fort peu de chose à ajouter. En effet, n'est-ce pas la teinture réduite à sa plus simple expression, à un bain unique et sans mordant?

La formation spontanée du noir d'aniline sous l'influence du vanadium est assez rapide pour qu'on ne doive pas préparer une trop grande quantité du mélange à la fois. On peut travailler en toute sécurité, pendant six heures environ, sur un mélange tout préparé; mais un arrangement bien simple permettrait de travailler indéfiniment dans une même cuve.

Il suffirait, en effet, de dissoudre séparément dans de grands réservoirs d'une capacité de 500 litres chaque, par exemple :

D'une part, 80 kilogrammes de chlorhydrate d'aniline et 100 grammes de chlorure de vanadium ou une quantité moindre de ce sel;

Et, d'autre part, de 35 à 40 kilogrammes d'un chlorate alcalin, pour obtenir 1,000 litres du bain normal de noir d'aniline.

En faisant arriver volumes égaux des deux liquides dans une cuve peu profonde, soit après les avoir fait mélanger dans un vase intermédiaire muni d'un agitateur, et placé entre les réservoirs et la cuve, soit en les mélangeant dans la cuve même au fur et à mesure qu'on s'en sert, on pourrait ainsi travailler avec beaucoup de régularité et sans crainte de préparer une trop grande quantité du bain à la fois.

Ces détails ont leur importance, parce qu'avec les sels d'aniline du commerce le noir au vanadium se forme très-rapidement.

Je suis bien parvenu à préparer des sels d'aniline et à faire des mélanges au vanadium qui se conservent des jours entiers, des semaines entières et d'autres même indéfiniment; mais je ne crois vraiment pas que ceci présente une grande importance en pratique, et, somme toute, je crois que les bains très-actifs, manipulés adroitement, sont encore les meilleurs et ceux qui donnent les meilleurs résultats. Ceci est surtout vrai des bains dans lesquels on introduit le *sel préservateur de Casthelaz*, car alors on peut pousser toutes les opérations avec une rapidité inespérée et faire en un jour ee qui prenait autrefois une semaine.

L'état d'acidité, de neutralité et de basicité des sels d'aniline a une influence énorme sur la rapidité avec laquelle le noir se forme et aussi sur la tendance que les bains d'aniline pour noir ont d'affaiblir et souvent de détruire les étoffes.

Les sels acides forment le noir trop rapidement, et l'excès d'acide nuit beaucoup aux fibres; il faut les rejeter.

Les sels basiques sont trop lents; mêlés de chlorates et de sels de vanadium, on peut conserver plusieurs jours ces bains sans qu'il se forme de noir d'aniline. Cette indifférence apparente tient surtout à ce que l'oxyde de vanadium se précipite et perd son pouvoir en présence d'un excès d'aniline.

Des fibres imprégnées des bains à sels basiques et placées dans les chambres d'oxydation se teignent en noir lorsque l'excédant d'aniline s'est évaporé, mais il s'évapore en même temps beaucoup d'eau, et le vanadium distribué irrégulièrement sur la fibre réagit trop en certains endroits et pas assez sur d'àutres; la teinture est irrégulière, et de plus, comme l'action se produit sur des matières trop desséchées, l'action du chlore libéré est trop violente et les fibres se détruisent assez facilement sur certains points.

Les sels neutres, au contraire, ne présentent ni les inconvénients des sels acides ni ceux des sels basiques; la teinture qu'ils donnent est belle et régulière, et ce sont ceux qu'il faut choisir et employer. Ils répondent à tous les besoins de la teinture; ils n'attaquent pas trop

les étoffes tout en permettant au noir de se développer très-facilement, et lorsqu'on les emploie conjointement avec le sel préservateur de Casthelaz, les résultats sont la perfection même.

La teinture en noir d'aniline est une question qui présente un intérêt énorme et plein d'actualité. C'était un problème assez difficile et assez délicat, mais que la réaction que je viens d'exposer et que celle dont j'ai encore à traiter résolvent de la façon la plus heureuse et la plus inatteudue.

L'introduction du noir d'aniline au vanadium dans l'impresion est, dans son genre, un progrès aussi marqué que l'adoption de ce même noir dans la teinture. En effet, les mélanges au vanadium ne renferment sensiblement pas de sels métalliques, et les petites quantités de chlorure de vanadium qu'on y introduit n'exercent pas d'action chimique sur les racles des machines. Ils présentent sur les mélanges au sulfure de cuivre l'avantage d'une homogénéité parfaite et d'une solubilité parfaite qui permet de les appliquer sur tous les tissus. Enfin l'on peut ajouter qu'ils offrent tous les avantages des mélanges primitivement proposés par Lightfoot, sans offrir un seul de leurs inconvénients. Il faut encore les manipuler avec soin et précautions, cela est vrai; mais nous verrons que, avec le concours du sel préservateur, soins et précautions disparaissent et soulèvent les dernières objections ou les derniers obstacles qui pourraient s'opposer à l'adoption du noir d'aniline.

Pour préparer les pâtes, on dissout de 35 à 40 grammes d'un chlorate alcalin dans un demi-litre d'eau, puis on épaissit comme d'habitude.

On épaissit d'autre part un demi-litre d'eau et on y incorpore, par le broyage, 80 grammes de chlorhydrate d'aniline et 1 décigramme de chlorure de vanadium. Le tout se dissout rapidement. On mélange alors volumes égaux des deux pâtes, on passe au travers des mousselines et l'on imprime aussi rapidement qu'on veut.

Comme le noir se développe rapidement, il faut ne mélanger à la fois que la quantité strictement nécessaire, et il vaut mieux aussi, comme pour la teinture, aérer à basse température, tant qu'il se dégage du chlore, et élever la température un peu plus tard jusqu'à dessiccation complète des dessins. On passe alors au bichromate de potasse et l'on termine les opérations comme d'ordinaire.

Rien ne saurait égaler la beauté des noirs ainsi obtenus.

Dans la teinture, le choix des chlorates est sans importance, et j'avoue que je n'ai jamais obtenu de plus beaux noirs qu'avec le chlorate de potasse. La seule chose que l'on puisse reprocher au chlorate de potasse, c'est de ne pas être tout à fait assez soluble; aussi un mélange de parties égales de chlorate de potasse et de chlorate de soude répond-il à tous les besoins de la teinture.

Dans l'impression, le chlorate de potasse est dangereux, parce qu'il est apte à cristalliser à la surface des pâtes, et expose aux accidents de détérioration des dessins et de traînées sur les fonds. Aussi doit-on s'en tenir exclusivement à l'emploi du chlorate de soude, qui est très-parfait sous tous les rapports.

Je résumerai tout ce que j'ai dit sur le noir au vanadium en insistant sur les faits suivants :

Le noir au vanadium se recommande à la teinture et à l'impression :

1° Par la simplicité extrême des manipulations;

2° Par la solubilité parfaite de tous les ingrédients;

3° Par la facilité avec laquelle le noir se développe sur les tissus ou fibres d'origine quelconque;

4° Par la beauté des noirs obtenus;

5° Par l'absence totale d'action destructive sur les racles d'acier des machines d'impression, et j'ajouterai que, pour atteindre à la perfection absolue sous tous les points de vue pratiques, il suffit d'incorporer au noir au vanadium, ou plutôt aux mélanges qui servent à le préparer, le *sel préservateur soluble* de Casthelaz.

En effet, bien que le noir d'aniline au vanadium soit la forme la plus commode et la plus facile sous laquelle on puisse appliquer le noir d'aniline à la teinture et à l'impression, il ne faut

pas en conclure que ces mélanges soulèvent toutes les difficultés inhérentes à l'application de ce noir; car, si, dans son emploi, on ne prend pas tous les soins, et si l'on n'observe pas toutes les précautions usuellement adoptées, on s'expose à de graves accidents : à la destruction des tissus, dans les cas extrêmes, ou à la formation des auréoles si difficiles à empêcher lorsque la température des chambres d'oxydation est trop élevée, peu après l'application du noir, ou lorsque les tissus encore humides sont empilés les uns sur les autres ou suspendus trop près les uns des autres dans des chambres insuffisamment aérées. Il y a aussi une grande et importante question que l'emploi de ce noir, employé seul, ne résout pas : c'est celle de la destruction des couleurs déjà appliquées et que le chlore qui se dégage pendant la formation des noirs d'aniline affaiblit terriblement ou fait disparaître.

Les solutions de ces deux importants problèmes, la protection absolue des fibres et tissus contre l'action du chore et des acides libérés pendant la formation du noir d'aniline, d'une part, et de l'autre l'application simultanée et le vaporisage du noir d'aniline et de toutes les autres couleurs, ont occupé depuis bien longtemps l'attention des chimistes les plus distingués et des industriels les plus habiles.

L'obstacle apparemment invincible, c'est que toutes les substances préservatrices connues empêchent le développement du noir, et l'on pourrait à bon droit désespérer du succès si l'emploi du *sel préservateur soluble* (1) que la maison John Casthelaz livre depuis quelque temps à l'industrie n'était venu couronner l'édifice péniblement élevé de l'industrie du noir d'aniline, et résoudre en même temps toutes les difficultés que tous les mélanges connus pour noir ont en commun. En effet, ce corps remarquable a la précieuse propriété d'absorber complétement ou de neutraliser les acides, le chlore et les produits chlorés libérés pendant le développement du noir, sans nuire en aucune façon au développement même du noir, et de rendre absolument inoffensifs les mélanges pour noir d'aniline, quels qu'ils soient d'ailleurs. Ce sel est parfaitement soluble et s'incorpore avec la plus grande facilité à toutes les pâtes pour noir, et sa triple action consiste à protéger les étoffes ou les fibres contre l'action du chlore et des acides, à prévenir la formation des auréoles et enfin à protéger merveilleusement les couleurs avoisinant le noir contre l'action du chlore.

Le sel préservateur est donc également favorable à la teinture et à l'impression, et la conséquence de tout ceci, c'est qu'on peut oxyder les noirs à la sortie des bains ou des machines avec autant de rapidité qu'on veut, ce qui permet de réaliser une économie de temps considérable.

Les fibres et les tissus les plus délicats de coton sont merveilleusement protégés par le sel de Casthelaz, qui fera probablement prendre à l'industrie du noir d'aniline un développement inouï et inespéré; car ce n'est pas avec une, mais avec toutes les recettes, qu'on peut l'employer, et rien ne s'oppose plus maintenant à ce que les formules de Lightfoot soient universellement adoptées dans la teinture, ou celles de Lauth dans l'impression, ou celles de Pinkney au vanadium et au nickel, à la fois dans la teinture et dans l'impression.

Au point de vue hygiénique, le sel préservateur rendra d'immenses services en protégeant les ouvriers contre l'action si délétère des vapeurs mélangées d'aniline, de chlore et des produits organiqués chlorés qui, on le sait, affectent vivement la peau de la face et des mains, et causent des inflammations douloureuses des organes respiratoires.

A mon avis, les deux plus belles découvertes encore introduites dans l'industrie du noir d'alinine sont la réaction des sels de vanadium et le sel préservateur de Casthelaz, parce qu'elles résolvent à tout jamais le grand problème qui nous occupe, et aplanissent toutes les objections qui s'opposèrent pendant longtemps à l'adoption universelle du noir d'aniline.

---

(1) Les meilleures proportions du sel préservateur à employer sont les suivantes :

Pour la teinture et l'impression à oxydation lente, de $^1/_2$ partie à *une* partie du sel préservateur pour *une* partie de chlorhydrate d'aniline.

Pour la teinture ou impression à oxydation rapide, ou pour le vaporisage simultané de noir d'aniline et autres couleurs, il vaut mieux employer de *une* partie à 1 partie $^1/_2$ de sel préservateur pour *une* de sel d'aniline.

Quand on introduit dans un mélange normal pour noir d'aniline formé, comme je l'ai dit, de :

Eau.....	100 grammes.
Chlorhydrate d'aniline.....	8 —
Chlorate alcalin.....	3gr.5 à 4 grammes.

environ 1 centigramme d'un sel vanadeux (chlorure ou sulfate), d'un sel vanadique (sulfate), d'un méta ou d'un divanadate alcalin, alcalino-terreux ou métallique soluble, on voit avec surprise la liqueur limpide se foncer au bout de quelques instants, puis peu à peu déposer abondamment du noir d'aniline. Après quarante-huit heures environ, la réaction est à peu près terminée, et la liqueur s'est prise en une boue épaisse par suite de la formation de la presque totalité du noir d'aniline qu'elle peut fournir.

Cette réaction est tellement sensible, qu'*une* partie d'un sel de vanadium quelconque, ceux dans lesquels le vanadium joue le rôle de base, comme ceux dans lesquels le vanadium joue le rôle d'acide, peut aisément transformer 1000 parties de chlorhydrate d'aniline en noir d'aniline, et que dans certains cas, comme lorsqu'on ajoute un sel de nickel qui, par lui-même, ne formerait pas de noir, $^1/_{5000}$ de sel vanadique suffit pour provoquer la formation du noir d'aniline.

Au point de vue pratique, cette curieuse réaction présente une haute importance, comme nous l'avons déjà vu, et, au point de vue chimique, elle présente un grand intérêt, parce que, étudiée avec soin, elle nous donne la clef du mécanisme de la formation du noir d'aniline.

L'élégance même de la réaction provoque notre curiosité, et nous nous sentons portés vers l'étude de cette combustion lente, mais continue, qui se produit avec calme, sous nos yeux, au sein d'une masse fluide.

Comme les conditions de l'expérience changent l'aspect des phénomènes!

Au lieu du foyer et de sa grille, nous opérons avec une cuve, et, au lieu des phénomènes éclatants de la combustion, ce sont des boues noires et froides que nous obtenons. Dans le premier cas, une atmosphère gazeuse et disséminée réagit sur un combustible compacte; dans le second, le combustible et l'atmosphère, doués de la même fluidité, se trouvent intimement mélangés. Dans nos cheminées s'échappent ensemble les produits de la combustion et de la destruction de l'atmosphère; ici, au contraire, les uns se précipitent dans le foyer même, tandis que les autres se dégagent. En un mot, tandis que, dans le premier cas, les résultats de la combustion se trouvaient être de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau et de l'azote, dans le second ils se manifestent sous forme de noir d'aniline et de chlore.

Lorsque la réaction se fait sur des liqueurs concentrées, le phénomène prend une grande intensité. La masse fluide se prend à bouillir, à s'épaissir et à projeter dans toutes les directions, et souvent à une grande hauteur, des torrents de vapeur d'eau, de produits chlorés et de noir d'aniline, et le mélange peut s'échauffer jusqu'à prendre feu.

Le vanadium, c'est l'étincelle qui détermine la combustion lente des mélanges faibles et l'explosion des liqueurs concentrées.

Le pouvoir du vanadium, dans la production du noir d'aniline, est plus de 1000 fois plus considérable que celui du cuivre, et il faut bien connaître les propriétés du vanadium pour arriver à s'expliquer pourquoi il en est ainsi.

C'est parce que le vanadium, exception remarquable dans la série des corps simples, passe avec une facilité presque égale de l'état d'oxydation maximum à l'état d'oxydation minimum, et réciproquement de l'état d'oxydation minimum à l'état d'oxydation maximum. Sous les plus légères influences réductrices, l'oxyde ou les composés vanadiques sont réduits à l'état d'oxyde ou de composés vanadeux, et, sous les plus légères influences oxydantes, l'oxyde ou les composés vanadeux passent à l'état de composés vanadiques.

Comme je le montrerai tout à l'heure, c'est à cette double réaction qu'est dû tout le pouvoir du vanadium que, après un grand nombre d'expériences, j'ai forcé à livrer son secret.

Ce pouvoir est si grand, si surprenant, tellement en dehors des phénomènes auxquels les chimistes sont accoutumés, que je crus tout d'abord être en présence d'une force nouvelle. Puis je songeai à l'électricité; j'allais enfin me décider à mettre le tout sur le compte de l'ac-

tion de présence, de la force catalytique, quand l'idée me vint d'étudier sans parti pris les propriétés chimiques générales du vanadium, surtout dans les réactions par la voie humide. Cet examen mit bientôt entre mes mains la clef de tout ce qui me semblait mystérieux d'abord.

Lorsqu'on dissout l'acide vanadique dans de l'acide chlorhydrique, il se transforme en chlorure vanadeux avec dégagement de chlore. Ce chlorure est très-stable et ne commence à se décomposer qu'au rouge sombre; mais si l'on évapore sa solution lentement au contact de l'air, il absorbe l'oxygène et se transforme en partie en acide vanadique. Voici donc un exemple de la facilité avec laquelle le vanadium passe de l'un des états d'oxydation à l'autre sous des influences peu énergiques.

Lorsqu'on fait agir directement des composés énergiques sur les différents degrés d'oxydation du vanadium, alors les phénomènes s'accentuent beaucoup. C'est ainsi que, dans des liqueurs excessivement étendues, les composés vanadeux passent instantanément à l'état de composés vanadiques sous l'influence du permanganate de potasse, par exemple, qui est décoloré instantanément, et que les divanadiates, qui ressemblent en tous points aux bichromates, sont réduits instantanément et décolorés par les sels de protoxyde de fer et d'étain. Si le vanadium était un métal abondant et le chrome un métal rare, on pourrait substituer les divanadiates aux bichromates dans presque toutes les applications industrielles, et certainement dans tous les procédés de dosage volumétrique. Pour pousser la comparaison jusqu'au bout, j'ajouterai qu'on pourrait parfaitement substituer le divanadiate d'ammoniaque au bichromate de potasse pour corriger la teinte verdâtre du noir d'aniline, et que ce sel, comme les bichromates, réagit directement sur les sels d'aniline pour former de la mauvéine.

D'un autre côté, si l'on fait des expériences directes pour rechercher quelle peut bien être l'action des sels de vanadium sur les sels d'aniline mélangés de chlorates, on s'aperçoit que, en présence des chlorates, les vanadiates et l'acide vanadique restent inaltérés, tandis que les sels vanadeux sont transformés en sels vanadiques ou en acide vanadique, tandis que le chlore des chlorates se dégage.

Avec le chlorhydrate d'aniline, au contraire, les sels vanadeux restent inaltérés, tandis que les vanadiates et l'acide vanadique sont instantanément réduits à l'état d'oxyde ou de sels vanadeux, l'aniline jouant ici le rôle d'un réducteur énergique et les chlorates celui d'un oxydant très-puissant.

Ainsi, tout s'explique aisément : les solutions faibles et neutres de chlorhydrate d'aniline n'exercent aucune action sur les solutions faibles des chlorates; mais en présence d'un agent intermédiaire pouvant jouer un double rôle, mais surtout en présence des sels de vanadium à un degré quelconque d'oxydation, les chlorates sont détruits et l'aniline oxydée, et cela tant qu'il reste dans le mélange un peu de chlorate à décomposer ou d'aniline à oxyder.

Ces réactions si nettes du vanadium, qui rendent compte si exactement du rôle que joue le vanadium dans la formation du noir d'aniline, permettent aussi de systématiser l'influence des métaux en général dans la production de ce noir.

Aussi pourrons-nous dire hardiment :

1° Pour qu'un métal puisse aider à la formation du noir, il faut que ce métal possède au moins 2 degrés d'oxydation par la voie humide;

2° Il faut que ce métal passe et repasse avec une certaine facilité d'un des états d'oxydation à l'autre;

3° Il ne faut pas que ce métal passe trop facilement d'un des états d'oxydation à l'autre.

D'après la première règle, tous les métaux qui ne possèdent que 1 degré d'oxydation par la voie humide, sont impropres à la formation du noir, et l'expérience prouve que ceci est parfaitement exact.

Se rangent dans la deuxième règle les métaux, comme le cuivre et le tungstène, et les métaux analogues, l'uranium et le molybdène, et le cérium. Le cuivre agit comme le vanadium, mais moins facilement; les autres n'agissent que lorsqu'on les prend au minimum d'oxydation.

Enfin rentrent dans la troisième loi l'étain et l'antimoine, qui ne forment pas de noir

d'aniline, parce qu'ils absorbent trop facilement les produits de décomposition de l'acide chlorique.

Certains métaux, comme le fer et le manganèse, ont des propriétés intermédiaires entre ceux que nous avons classifiés.

Le nickel et le cobalt sont dans le même cas.

J'ai étudié l'action des chlorates, mêlés de sels vanadiques, sur une foule de substances ; mais, au point de vue pratique, cette réaction ne présente pas un grand intérêt, et l'on peut dire que le noir d'aniline est la seule substance vraiment remarquable à laquelle elle donne naissance.

Dans les mêmes conditions, la toluidine donne, au lieu de noir, une substance avec laquelle on peut teindre la soie en bronze cuivré, et l'extrait de bois de campêche donne une substance jaune d'or qui prend très-bien sur la soie et est fort jolie. Mais enfin toutes ces couleurs se produisent avec un grand nombre d'autres substances et dans une foule d'autres réactions, et méritent à peine de fixer l'attention; il suffit de les signaler en passant.

Je n'insisterai pas non plus sur les faits suivants que chacun peut adapter suivant ses besoins ou sa fantaisie, tels que l'application de l'action des sels de vanadium sur les mélanges de chlorhydrate d'aniline et de chlorates, et l'action des mélanges de chlorates et de sels vanadiques sur le chlorhydrate d'aniline, réactions dignes d'entrer dans l'analyse chimique qualitative et quantitative.

Ce que j'ai cherché surtout, c'était à rendre compte des progrès récents de l'industrie du noir d'aniline et à signaler les deux grandes découvertes, le noir au vanadium et le *sel préservateur* de Casthelaz, qui, à mon avis, révolutionneront complétement cette importante application des découvertes de laboratoires.

J'ai aussi cherché à donner une théorie bien complète du noir d'aniline qui n'avait pas encore été bien élucidée et à indiquer quelle classe de réactifs étaient les plus propres à former le noir; je m'estimerai fort heureux si, dans ces quelques pages, j'ai pu aider à la généralisation de l'emploi de la matière colorante la plus remarquable des temps modernes et à provoquer son adoption dans les plus humbles ateliers.

La teinturerie française est l'une des plus estimées du monde entier; puisse l'adoption immédiate du noir d'aniline, par l'industrie française, amener le bien-être et la prospérité dans quelques-unes de nos provinces et dans nos grands centres industriels!

Au moment de mettre sous presse, M. le docteur Quesneville veut bien appeler mon attention sur une question de priorité soulevée dans les *Chemical News*, de Londres, au sujet du noir d'aniline au vanadium, et sur laquelle je crois devoir dire quelques mots.

M. James Higgin, de Manchester, écrit aux *Chemical News* que, sans discuter la question de savoir si M. Pinkney a oui ou non découvert le noir au vanadium, il croit devoir rappeler que John Lightfoot, l'inventeur du noir d'aniline, a signalé cette réaction et insisté sur ce fait que le vanadium est le métal le plus propre à former le noir d'aniline.

Tout ceci est parfaitement exact et se trouve nettement exprimé dans un article de John Lightfoot, publié dans le *Moniteur scientifique*, 362e livraison, février 1872, page 169.

J'ajouterai seulement que jusqu'à ces derniers temps on n'avait pas d'idées bien nettes sur le noir d'aniline, et qu'on ignorait le rôle que jouent les métaux dans sa formation; ainsi, Sightfoot d'abord, puis Pinkney, préconisent l'emploi de l'uranium dont les sels ne produisent le noir d'aniline que lorsqu'ils renferment des traces de vanadium comme je l'ai reconnu, ou que lorsqu'ils se trouvent au minimum d'oxydation; d'un autre côté, Lightfoot dit que le cérium, le molybdène, le tungstène, ne produisent pas de noir. Or, le cérium aide à former de beaux noirs, et j'ai reconnu que les sels au minimum de molybdène et de tungstène sont intermédiaires entre le vanadium et le cuivre, et produisent des noirs magnifiques. Et puis les noms des métaux sont des termes bien vagues, les inventeurs devraient préciser : rien ne ressemble moins, chimiquement et physiquement, au chlorure de vanadium que le divanadiate d'ammoniaque, et cependant ces deux corps produisent le noir avec la même énergie. D'un autre côté, il n'y a pas de ressemblance entre le trichlorure de

tungstène et le tungstate de soude; l'un, cependant, donne un beau noir, l'autre n'en donne pas de traces. C'est un peu pour cela que les assertions les plus contradictoires peuvent être vraies en ce qui touche le noir d'aniline. On peut dire parfaitement : le molybdène produit et le molybdène ne produit pas de noir; ces deux assertions sont exactes. Et cependant ce qui est vrai, c'est que le chlorure bleu de molybdène produit du noir, tandis que les molybdates n'en produisent pas. A. G.

SUR LE NOIR D'ANILINE ÉLECTROLYTIQUE

Par M. Fr. Goppelsroeder.

1° Quand le courant galvanique, faible ou fort, passe par une solution aqueuse, froide ou chaude, étendue ou concentrée, neutre ou acide, des chlorhydrate, sulfate ou azotate d'aniline, il se forme, dans un temps plus ou moins court, au pôle positif, un dépôt vert, qui passe par le violet, bleu violet, jusqu'au bleu indigo foncé. Les tartrate, oxalate et acétate d'aniline ne donnent qu'un dépôt brun accompagné de peu de vert.

Si l'on change les pôles, il y a décoloration au pôle qui était précédemment pôle positif, et les mêmes colorations se reproduisent au pôle qui était le pôle négatif.

La réaction est très-sensible, car 1 milligramme de chlorhydrate d'aniline, dissous dans 60 centimètres cubes d'eau, a donné, après quelques heures, une coloration verte au pôle positif. Avec une solution de 1 milligramme du même sel dans 30 centimètres cubes d'eau on obtient non-seulement la réaction verte, mais aussi la réaction bleue et violette. Avec $2^{mgr}.5$ de chlorhydrate d'aniline dans 30 centimètres cubes de liquide, il y avait, au bout de deux heures, coloration bleu violet et en partie vert grisâtre; une heure après, coloration brun jaunâtre du liquide, et plus tard réaction vert très-sensible.

Le liquide dans lequel plonge l'électrode positive a des couleurs bien différentes, tantôt jaune, orangé, rouge ou violet. Quand le sel d'aniline est complétement décomposé, le liquide est incolore.

Le coton, le papier à filtrer, la laine ou la soie, qui sont employés pour conduire le courant d'un vase à l'autre, sont recouverts du même colorant que l'électrode et sont même teints en brun saumon, vert, gris ou rouge, ce qui provient de ce que le liquide contient différentes matières colorantes, qui se séparent par la capillarité des fibres. Au lieu de ces conducteurs, on peut aussi employer de l'amiante.

2° L'électrode négative n'est jamais recouverte que d'un léger voile noir, et il ne se produit tout au plus qu'un léger dépôt brun jaunâtre au fond du vase. Le liquide de ce pôle est coloré en brun jaune ou rougeâtre. Les conducteurs sont teints en couleurs analogues.

3° Le dépôt vert, qu'on obtient en premier lieu au pôle positif, est un corps inaltérable, quand il est sec, par l'ozone, mais il devient vert bleu et puis bleu dans le gaz ammoniac; après l'évaporation de l'ammoniaque, il est de nouveau vert. Le dépôt vert du pôle positif s'altère à l'état humide par l'ozone devient, bleu violâtre foncé en chauffant avec une solution de bichromate de potassium, pour redevenir vert par un acide fort. Quant au dépôt bleu indigo foncé, c'est un mélange de différents colorants, parmi lesquels est d'abord le noir d'aniline, dont les autres peuvent être séparés par les dissolvants ordinaires, ainsi que l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, les acides et les alcalis étendus. La qualité et la quantité de ces colorants, qui accompagnent le noir, dépendent de la nature et de la concentration de la liqueur, de la force de la pile, de la température et d'autres circonstances accessoires.

Le dépôt au pôle positif, après sa purification, est un beau noir cristallin à l'éclat métallique, non sublimable, insoluble dans l'eau, dans les alcools, dans la benzine et ses homologues, inaltérable par les acides faibles, même à l'ébullition, mais verdissant par l'ébullition avec de l'acide acétique concentré, résistant à l'action de ce corps réducteurs et oxydants, inaltérable à l'état sec et humide par l'ozone, inaltérable par l'oxygène et l'hy-

drogène électrolytiques, inaltérable par l'hydrogène se dégageant de l'acide sulfurique étendu par le zinc, inaltérable par l'eau de chlore. Il est insoluble dans la dissolution des alcalis, mais il se modifie en partie, car l'alcool peut maintenant en extraire une matière colorante bleue, qui, par l'ammoniaque, devient verte et, par les acides, jaune.

Le noir électrolytique chauffé sous pression avec l'alcool le colore en violet foncé, qui, par des alcalis, devient plus beau, inaltérable par les acides étendus. Le noir électrolytique se dissout dans l'acide sulfurique. La dissolution est violette, bleu vert ou brune, suivant que l'acide sulfurique réagit plus ou moins énergiquement sur le noir. Les dissolutions sulfuriques violettes, bleues et vertes, versées dans l'eau, donnent un précipité vert. Le liquide filtré est ou incolore ou rougeâtre, et dans ce dernier cas, il contient un corps rouge dont la solution alcoolique additionnée d'ammoniaque est d'un beau rose qui possède une belle fluorescence ressemblant à celle du rose de naphtaline.

Le précipité vert, obtenu de la dissolution sulfurique du noir versée dans l'eau, est insoluble dans les dissolvants ordinaires, quoique l'on puisse le suspendre dans l'eau si finement qu'il a l'air d'être dissous. Ce vert est soluble dans l'acide sulfurique à chaud avec une couleur d'un violet sale, et il est reprécipité par l'eau. Si on le chauffe longtemps avec l'acide sulfurique, l'eau se colore en rouge, et prend après, par l'ammoniaque, une coloration bleuâtre avec fluorescence jaune. Avec de la potasse caustique, il devient bleuâtre, et le liquide filtré est rouge. Par l'ammouiaque, le vert devient violet et même noir, mais l'acide acétique le rend de nouveau vert. Après l'addition d'ammoniaque ou d'alcali fixe, la liqueur aqueuse dans laquelle le vert est en suspension devient d'un bleu intense, mais le colorant se trouve encore simplement suspendu; seulement une partie minime se dissout, car le liquide filtré est faiblement coloré en violet bleuâtre. L'hydrogène naissant le décolore peu à peu.

Chauffé au rouge dans un tube à combustion avec un mélange de chaux et de soude, le noir électrolytique dégage des vapeurs blanches, qui ont l'odeur de l'aniline et qui brunissent le curcuma; si l'on chauffe plus fort, on obtient de l'ammoniaque. Si la couche de chaux sodée n'est pas assez longue, on obtient en même temps un sublimé violet, qui se dissout dans l'alcool avec une couleur bleu violet par transparence à la lumière du jour, et rouge violet dans la lumière artificielle; ce liquide devient vert par l'acide chlorhydrique et redevient bleu par les alcalis. La présence de l'azote contenu dans le noir électrolytique a été aussi démontrée par la réaction avec le potassium.

L'examen optique du noir électrolytique a montré qu'il est plus noir que les autres noirs d'aniline auxquels je l'ai comparé.

J'aurai l'honneur d'adresser à l'Académie, sous peu, les résultats de l'analyse élémentaire que je fais actuellement de ces corps purifiés avec les plus grands soins. Je terminerai par ces analyses mes communications sur le noir électrolitique, que j'avais l'intention de compléter; mais je veux laisser à M. Coquillon, qui a entretenu l'Académie le premier sur ce sujet, le soin de poursuivre l'étude spéciale de ce noir, que j'avais entre les mains il y a déjà plus d'un an. Je me réserve cependant de communiquer successivement à l'Académie les résultats que j'ai obtenus en traitant par l'électrolyse les corps les plus divers choisis dans la série aromatique.

REVUE DE MÉMOIRES ALLEMANDS

Par Frédéric Reverdin

Action de l'aniline sur la nitrobenzine.

Par MM. Von Dechend et H. Wichelhaus.

L'action de l'aniline sur la nitrobenzine a particulièrement attiré l'attention des chimistes depuis qu'on a annoncé que cette réaction était utilisée par l'industrie pour l'obtention de la fuchsine; on a signalé alors des travaux faits sur ce sujet par différents chimistes depuis

1860, mais on a omis un travail publié en 1865, par Stædeler, lequel donne des indications très-exactes sur cette réaction.

Les recherches faites par Stædeler n'étaient pas alors d'une grande importance pour l'industrie, puisqu'elles avaient comme point de départ l'aniline et la nitrobenzine pures, et qu'elles aboutissaient à la production d'une matière colorante bleue, tandis que les recherches qui devaient être utilisées dans l'industrie avaient comme point de départ des substances riches en toluidine ou en nitrotoluène, et devaient aboutir à la formation d'une matière colorante rouge.

Il n'en a pas moins paru intéressant aux auteurs de ce Mémoire de s'attacher spécialement à une nouvelle étude de l'action de l'aniline pure sur la nitrobenzine pure, tout en faisant certaines remarques sur les modifications qui peuvent être apportées à la réaction en question par la présence de la toluidine et du nitrotoluène.

1° *Recherches sur le bleu de Stœdeler.*

Les recherches de Stædeler ont été faites avec de l'acide chlorhydrique. Les auteurs n'ont pas trouvé de composé qui exerce mieux son action déshydratante sur le mélange d'aniline et de nitrobenzine.

On sature un mélange de 2 équivalents d'aniline et de 1 équivalent de nitrobenzine avec du gaz chlorhydrique sec et on soumet le tout dans un tube fermé, après en avoir chassé l'air, à une température de 230 degrés, et cela pendant six heures. La réaction étant terminée, le contenu du tube est divisé en trois couches bien distinctes : de l'eau, une matière colorante bleue, et des cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque.

La matière colorante bleue fut réduite en poudre, additionnée de potasse et chauffée avec de la vapeur d'eau, de manière à entraîner les huiles non décomposées ; elle fut ensuite séchée à 100 degrés, dissoute dans de l'alcool additionné d'acide acétique, puis filtrée ; la partie filtrée, décomposée par la potasse caustique, laissa déposer une base qui fut séchée à 100 degrés et analysée.

On obtint à l'analyse les résultats suivants :

C	=	83.60	84.14	....	....	.....	.....
H	=	5.12	5.30	....	....	.....	.....
N	=	.....	.....	10.4	10.5	10.34	11.06

Ces nombres correspondent à la formule C^9H^6N, qui contient :

C	=	84.38
H	=	4.69
N	=	10.92

Il est très-nécessaire d'observer exactement les conditions signalées pour obtenir un produit pur. Si l'on s'en écarte, il se forme des corps bruns qui salissent la matière colorante bleue.

L'analyse du chlorhydrate de cette base a conduit les auteurs à admettre une formule doublée $C^{18}H^{12}N^2$, qui correspond à celle de la triphénylène-diamine. Elle prendrait naissance d'après l'équation suivante :

$$2\,C^6H^5NH^2 + C^6H^5NO^2 = C^{18}H^{12}N^2 + NH^3 + 2\,H^2O$$

2° *Production de la triphénylène-diamine au moyen de la diphénylamine et de la nitrobenzine.*

Il restait à déterminer si, dans la réaction décrite, il se sépare d'abord de l'eau et de l'ammoniaque ; si les 2 molécules d'eau prennent naissance en même temps ou l'une après l'autre ; si, enfin, dans la première phase, l'aniline réagit sur elle-même ou sur la nitrobenzine. Chacune de ces hypothèses correspond à la formation de divers produits intermédiaires, et, en particulier, à la formation de la diphénylamine dans le cas où il se sépare d'abord de l'ammoniaque, comme semble l'indiquer l'examen du contenu du tube dans lequel on opère la réaction.

La formule :

$$C^{12}H^{11}N + C^6H^5NO^2 = C^{18}H^{12}N^2 + 2H^2O$$

conduit au même résultat final.

On a saturé avec du gaz chlorhydrique sec des quantités équivalentes de diphénylamine et de nitrobenzine, puis on a chauffé ce mélange dans des tubes fermés pendant huit heures à 230 degrés. Au bout de ce temps, le contenu des tubes renferme de l'eau et une matière semblable à la base décrite plus haut, mais point de chlorhydrate d'ammoniaque. Supposant que la réaction n'était pas terminée, on a chauffé encore pendant douze heures sans amener la formation du chlorhydrate d'ammoniaque.

La matière colorante bleue qui prend naissance dans ces circonstances est absolument identique à celle dont il vient d'être parlé ; elle fut purifiée et analysée. On obtint les résultats suivants :

	Calculé pour $C^{18}H^{12}N^2$.	1	2	3
C.....	84.38	84.70	84.09	.....
H.....	4.69	4.65	4.93	.....
N.....	10.92	.....	.....	10.92

3° *Préparation de la triphénylène-diamine au moyen du bleu d'azodiphényle et mode de formation de ce dernier.*

Si l'on admet que, dans la formation de la triphénylène-diamine au moyen de l'aniline et de la nitrobenzine, il se forme d'abord de l'eau, puis de l'ammoniaque, la formule suivante :

$$2C^6H^5NH^2 + C^6H^5NO^2 = 2H^2O + C^{18}H^{15}N^3$$

conduit à la formation d'un produit intermédiaire qui possède la composition soit de la violaniline de MM. Girard et de Laire, soit du bleu d'azodiphényle d'A-W. Hofmann. Il fallait donc rechercher si l'une ou l'autre de ces substances se transforme facilement en triphénylène-diamine.

Le bleu d'azodiphényle se prépare industriellement d'après la méthode d'Hofmann dans l'usine de MM. Martius et Mendelssohn.

Le bleu d'azodiphényle est transformé directement en acide sulfo-conjugué, en sorte qu'il renferme beaucoup d'impuretés. Pour le purifier, on le lave avec de l'acide chlorhydrique qui entraîne du fer et des sels alcalins ; on le transforme ensuite en base par la soude caustique et on traite la base sèche avec de l'alcool froid. L'alcool froid dissout le bleu qui se transforme en base par une addition d'eau.

L'analyse de cette base a conduit à la formule $C^{18}H^{15}N^3$, donnée précédemment par Hofmann.

Cette base fut saturée par du gaz chlorhydrique sec, et le sel chauffé au bain d'huile à 215 degrés.

Il se forme immédiatement du chlorhydrate d'ammoniaque et de la triphénylène-diamine qui fut analysée et correspondait dans toutes ses propriétés avec la matière colorante bleue de Stædeler.

D'après ces faits, les auteurs furent conduits à supposer qu'on pourrait obtenir par une action modérée de l'aniline sur la nitrobenzine une base correspondant à la formule $C^{18}H^{15}N^3$.

Ils chauffèrent à 210 degrés du chlorhydrate d'aniline et de la nitrobenzine dans des tubes fermés, et interrompirent la réaction au bout de quatre heures.

La réaction avait déjà commencé et ils purent, en effet, isoler du produit brut une base correspondant à $C^{18}H^{15}N^3$.

Il parut intéressant d'essayer de reproduire ce composé en certaine quantité en opérant dans des vases ouverts.

Toutes les recherches faites sur ce sujet n'eurent pas de résultat tant qu'on opéra avec des vases en verre, même à la température de 200 degrés. Par contre, en employant des vases en fer, la réaction a déjà lieu à 160-170 degrés, et elle se fait, même dans ce cas, très-violemment. Les auteurs arrivèrent ensuite au même résultat, c'est-à-dire à la production du bleu

d'azodiphényle en employant des vases en verre, mais en ajoutant aux substances mises en réaction une petite quantité de chlorure de fer.

Si l'on analyse d'une manière plus intime encore le processus au moyen duquel l'eau est éliminée du mélange d'aniline et de nitrobenzine, l'élimination de la première molécule d'eau permet de supposer la formation d'autres produits intermédiaires, par exemple celle de l'azoxybenzol.

$$C^6H^5NO^2 + C^6H^5NH^2 - H^2O = \underbrace{C^{12}H^{10}N^2O}_{\text{Azoxybenzol.}}$$

En effet, lorsqu'on chauffe à 230 degrés dans un tube fermé un mélange de chlorhydrate d'aniline et d'azoxybenzol, il se forme une matière colorante bleue qui n'est autre que le bleu d'azodiphényle. Ce composé prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{12}H^{10}N^2O + C^6H^5NH^2 = C^{18}H^{15}N^3 + H^2O$$

Les auteurs n'ont pas pu déterminer si l'azoxybenzol est véritablement un produit intermédiaire de la préparation de la triphénylène-diamine au moyen de l'aniline et de la nitrobenzine. Cependant, il paraît plus naturel de supposer que la réaction se passe de la manière suivante : Il se forme d'abord de l'eau, puis de l'ammoniaque, ce qui implique la formation de la diphénylamine et du bleu d'azodiphényle comme produits intermédiaires.

Lorsqu'au lieu d'opérer avec l'aniline et la nitrobenzine pures, on emploie un mélange de ces composés avec des produits méthylés, on obtient alors de la rosaniline. En opérant d'après la méthode de Coupier, les auteurs ont obtenu 15 pour 100 de cette base de la quantité employée de nitrobenzine et d'aniline.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 1609 et suiv.)

Nouvel acide isomère de l'alizarine.

Par MM. E. Schunk et H. Roemer.

Les opinions sur la nature des produits qui accompagnent l'alizarine artificielle étant très-diverses, les auteurs ont trouvé intéressant de faire de nouvelles recherches sur ce sujet.

La substance qu'ils ont étudiée provient de la fabrique de M. Perkin, à Londres, et était en grande partie dépourvue d'alizarine. On obtint après un certain nombre de purifications, qui seront décrites dans un prochain travail, un produit qui se dissout complétement dans l'eau de baryte bouillante. Une partie de ce produit se dissout déjà dans l'eau de baryte froide, et les auteurs crurent avoir entre les mains la monoxyanthraquinone découverte par Liebermann ; mais ils reconnurent bientôt leur erreur et virent par l'analyse qu'ils avaient à faire à un composé possédant la formule $C^{14}H^8O^4$.

La partie soluble dans l'eau de baryte chaude contient de l'acide anthraflavique $C^{14}H^8O^4$, composé qui a été découvert par l'un des auteurs et décrit également par MM. Perkin et Auerbach.

Le nouvel acide est donc isomérique et non pas identique à l'acide anthraflavique. On peut facilement l'obtenir sous forme de longues aiguilles jaunes en le faisant cristalliser dans l'alcool ; il est difficilement soluble dans l'acide acétique glacial ; ses cristaux contiennent plusieurs équivalents d'eau, dont les derniers sont éliminés à 120-150 degrés.

L'eau de baryte froide dissout l'acide avec une couleur rouge foncé ; l'eau de chaux se comporte de même, ce qui distingue le nouvel acide de l'acide anthraflavique.

Cet acide ne possède aucun pouvoir colorant. Il est peut-être identique avec l'acide frangulique décrit par M. Faust. Cependant, les observations des auteurs concernant le point de fusion et la combinaison bromée ne s'accordent pas avec les résultats de M. Faust.

Lorsqu'on fond le nouvel acide avec un alcali, il se forme une substance qui se dissout dans l'eau avec une couleur rouge-violet.

Les auteurs se proposent de soumettre à une étude approfondie l'acide en question, ainsi que ses dérivés, et de rechercher la monoxyanthraquinone dans l'alizarine provenant d'autres fabriques.

Une communication de M. Perkin annonce que ce dernier a trouvé également un produit secondaire de la fabrication de l'alizarine possédant la formule $C^{14}H^{8}O^{4}$ et qui paraît être semblable, sinon identique, à l'acide qui vient d'être décrit.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 1628.)

Sur l'orcéine.

Par M. C. Liebermann.

Dans un travail précédent (voir *Moniteur scientifique*, 1874, page 635), l'auteur avait annoncé que l'orcéine préparée au moyen de l'orcine ne possède pas la formule $C^{7}H^{7}NO^{3}$ donnée par Gerhardt, mais qu'elle était composée de deux matières colorantes $C^{14}H^{13}NO^{4}$ et $C^{14}H^{12}N^{2}O^{3}$, la première prenant naissance d'après l'équation suivante :

$$2\,C^{7}H^{8}O^{2} + NH^{3} + 3O = C^{14}H^{13}NO^{4} + 3\,H^{2}O$$

la seconde se formant par l'action prolongée de l'ammoniaque et de l'air sur la première :

$$C^{14}H^{13}NO^{4} + NH^{3} + O = C^{14}H^{12}N^{2}O^{3} + 2\,H^{2}O$$

Ces deux matières colorantes se ressemblent beaucoup, elles sont amorphes et possèdent l'éclat des cantharides. La solution alcaline de la première est plus rouge que celle de la seconde.

La seconde de ces substances est plus difficilement soluble dans l'alcool et surtout dans l'eau ammoniacale que la première.

L'auteur espérait pouvoir séparer les deux matières colorantes en vertu de cette différence de solubilité, mais il n'est pas arrivé à ce résultat et n'a pas trouvé de méthode qui y conduise.

L'orcine employée pour la préparation des matières colorantes dont l'analyse est donnée plus loin avait été auparavant distillée. Elle fut soumise à l'action de l'ammoniaque en la plaçant sur des plaques de verre recouvertes d'une cloche et en laissant entrer de temps en temps de l'air. La matière colorante formée fut divisée en parties facilement solubles dans l'eau ammoniacale et en parties moins solubles. Les deux parties furent ensuite dissoutes séparément dans la soude caustique, précipitées avec un acide et dissoutes dans l'alcool. L'alcool ayant été évaporé, elles furent séchées à 110 degrés. Agitées avec de l'éther, elles ne donnaient aucune trace d'orcine.

Voici le résultat des analyses :

	TROUVÉ								CALCULÉ			
	Durée de l'action de l'ammoniaque : huit à quatorze jours. Pour les dernières analyses de chaque série : deux à trois mois.									Pour $C^{14}H^{12}N^{2}O^{3}$.	$C^{14}H^{13}NO^{4}$.	Formule de Gerhardt $C^{7}H^{7}NO^{2}$.
A.	*Produit facilement soluble dans l'ammoniaque.*											
C	65.2	...	...	...	65.0	65.1	65.0	65.8	C =	65.6	64.9	54.9
H	5.0	...	...	...	5.1	5.1	5.1	5.4	H =	4.7	5.0	4.6
N	5.3	4.8	5.4	5.0	6.8	6.3	10.4	10.8	N =	10.9	5.4	9.2
B.	*Produit difficilement soluble dans l'ammoniaque.*											
C	65.7	64.8	65.3	65.7	65.4	65.5						
H	5.1	5.0	4.9	5.0	5.0	4.8						
N	10.0	10.0	7.2	7.1	8.1	8.6						

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 1649 et suiv.)

Sur le nitrosophénol.

Par M. C. Jæger.

(Voir Recherches sur les produits de substitution nitrosés des combinaisons aromatiques, *Moniteur scientifique*, année 1876, pages 37 et suiv.)

L'étude du nitrosophénol, qui a été commencée par M. E. Ter Meer, a conduit aux résultats suivants :

Action de l'acide nitreux sur le nitrosophénol.

Lorsqu'on fait passer dans une solution éthérée de nitrosophénol de l'acide nitreux, il se sépare de longues aiguilles brunes qui peuvent être purifiées en les dissolvant dans l'alcool et en précipitant la solution alcoolique par l'éther. Ce composé n'est autre que le nitrate de diazophénol décrit par M. Weselsky. Lorsqu'on dissout cette combinaison dans de l'alcool contenant de l'acide sulfurique, il se précipite par l'addition d'éther des cristaux incolores de sulfate de diazobenzol. Ce sel est facilement reconnaissable par le fait que, fondu avec l'acide phtalique anhydre, il donne de la chinizarine qui se forme évidemment d'après l'équation suivante :

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\NNOSO^3H\end{cases} + C^8H^4O^5 = C^6H^4(CO)^2C^6H^2(OH)^2 + H^2SO^4 + N^2$$

On trouve dans l'éther qui a servi à la préparation du nitrate de diazophénol de très-petites quantités des deux nitrosophénols ordinaires, tandis que M. Weselsky en obtenait beaucoup. Il en résulte que la transformation du nitrosophénol en diazophénol est une réaction très-nette et que l'hypothèse de Bæyer, considérant la formation du nitrosophénol comme antérieure à celle du diazophénol, est confirmée par ce fait.

La réaction en question peut être exprimée par l'équation suivante :

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\NO\end{cases} + 3NO^2H = C^6H^4\begin{cases}NNONO^2\\OH\end{cases} + NO^3H + H^2O$$

Action de l'acide chlorhydrique sur le nitrosophénol.

Lorsqu'on fait agir de l'acide chlorhydrique concentré sur le nitrosophénol, il se passe une réaction violente.

Le produit de la réaction devient noir et possède l'odeur du phénol chloré. La réaction est plus nette si l'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution étherique et refroidie de nitrosophénol ; il se dépose au bout de quelque temps des aiguilles brunes qu'on peut faire cristalliser dans l'eau bouillante. On purifie ce composé en le dissolvant dans l'alcool, en précipitant la solution alcoolique par l'eau et faisant cristalliser dans l'eau bouillante.

Le corps ainsi obtenu est du bichloramidophénol, comme l'indiquent les résultats de l'analyse et les propriétés de ce composé.

	Calculé pour $C^6H^5Cl^2NO$.	Trouvé.
C.....	40.45	40.04
H.....	2.81	2.71
N.....	.....	.....
Cl.....	39.89	39.73

Le bichloramidophénol est soluble dans les acides et dans les alcalis, et se sépare de ces solutions lorsqu'on les neutralise. Il fond à 175 degrés et sublime à une température plus élevée, si l'on a soin de le chauffer avec précaution.

Il prend naissance en vertu de l'équation suivante :

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\NO\end{cases} + 2HCl = C^6H^2Cl^2\begin{cases}NH^2\\OH\end{cases} + H^2O$$

La production du phénol chloré, comme produit secondaire, peut être exprimée par :

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\NO\end{cases} + HCl + H^2O = C^6H^4\begin{cases}OH\\Cl\end{cases} + NO^2H$$

L'action de l'acide chlorhydrique sur le nitrosophénol présente un intérêt tout particulier, car on a récemment signalé la production de bases chlorées dans la réduction des composés nitrés au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique. Il est donc probable qu'il se forme dans ce cas une combinaison nitrosée qui se transforme ensuite en composé chloré.

En outre, l'action de l'acide chlorhydrique sur le nitrosophénol est très-remarquable, si l'on fait agir ces deux corps l'un sur l'autre, en solution éthylique, méthylique ou éther al-

coolique. Il se forme, dans ce cas, non pas du bichloramidophénol, mais un de ses dérivés éthyliques ou méthyliques.

Action de l'acide chlorhydrique sur le nitrosophénol en solution méthylique.

Lorsqu'on introduit du nitrosophénol en poudre dans une solution de gaz chlorhydrique dans l'alcool méthylique, en ayant soin de refroidir, le nitrosophénol se dissout avec une couleur brune et la solution se prend bientôt en une bouillie cristalline. Le produit principal de la réaction est un composé facilement cristallisable, rendu impur par une substance oléagineuse douée de propriétés basiques et par du phénol chloré. On peut séparer l'huile par une distillation avec de la vapeur d'eau ; on dissout ensuite la base solide dans de l'acide chlorhydrique bouillant et étendu, on fait cristalliser le sel ainsi obtenu dans l'eau, puis on le décompose en le distillant avec de la soude caustique.

La base ainsi obtenue fond à 71°.5 ; elle se dissout facilement dans l'alcool bouillant, d'où elle se précipite sous forme de longues aiguilles par l'addition d'eau.

Elle a donné à l'analyse les résultats suivants :

		Calculé. pour $C^7H^7Cl^2NO$.	Trouvé. I	Trouvé. II
C	=	43.75	43.58	43.74
H	=	3.65	3.62	3.65
N	=	7.29	7.35	.....
Cl	=	36.98	37.51	36.90

Il s'est donc formé dans cette réaction un dérivé méthylé du bichloramidophénol doué de propriétés bien caractéristiques.

Le bichloramidophénol n'est pas volatil avec la vapeur d'eau, il se dissout dans les acides et les alcalis ; son dérivé méthylique, au contraire, distille très-facilement avec la vapeur d'eau, se dissout dans les acides, mais non dans les alcalis. D'après ces propriétés, on peut conclure que le groupe méthyle est entré dans le groupe hydroxyle et non dans le groupe amide, et que le composé en question est du bichloramidoanisol :

$$C^6H^2Cl^2 \left\{ \begin{matrix} OCH^3 \\ NH^2 \end{matrix} \right.$$

Action de l'acide chlorhydrique sur le nitrosophénol en solution alcoolique.

On obtient dans ce cas le dérivé éthylique du bichloramidophénol, c'est-à-dire :

$$C^6H^2Cl^2 \left\{ \begin{matrix} OC^2H^5 \\ NH^2 \end{matrix} \right.$$

bichloramidophénétol.

Cette base cristallise dans l'alcool en longues aiguilles incolores qui fondent à 46 degrés et distillent à 275 degrés ; elle forme avec l'acide chlorhydrique un sel cristallisable qui se décompose déjà en partie par l'addition d'eau.

Le bichloramidophénol éthylé a été étudié par M. Ter Meer. L'auteur du présent Mémoire s'est encore assuré que l'acide chlorhydrique agit de même sur une solution de nitrosophénol dans l'éther ordinaire, c'est-à-dire contenant de l'alcool, tandis que, lorsqu'on emploie une solution d'éther pur, on obtient le bichloramidophénol décrit plus haut.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 894 et suiv.)

Sur le nitrosonaphtol.

Par M. F. Fuchs.

(Voir l'article précédent.)

Éther nitrosonaphtol-benzoylique $C^{10}H^6(NO) - O - CO.C^6H^5$. — Cet éther s'obtient en introduisant du nitrosonaphtol-sodium dans du chlorure de benzoyle refroidi.

Le produit de la réaction se présente sous la forme d'une masse jaunâtre qu'on chauffe encore quelque temps au bain-marie et qu'on laisse séjourner pendant trois ou quatre heures dans l'eau froide pour enlever l'excès de chlorure de benzoyle. On fait cuire ensuite la masse devenue solide avec de l'eau et de l'alcool pour en éliminer l'acide benzoïque qui s'est formé pendant la réaction, et il reste finalement une poudre jaune qu'on peut faire cristalliser en aiguilles dans un mélange de chloroforme et d'acétone, et qui constitue l'éther nitrosonaphtol-benzoylique. Cet éther se décompose à 140-150 degrés en acide benzoïque et en un résidu noir qui fond à 169-170 degrés.

Dibromure de nitrosonaphtol $C^{10}H^6Br^2(NO)(OH)$. — Ce composé, qui s'obtient par l'action du brome sur une dissolution de nitrosonaphtol dans le chloroforme, se présente sous la forme de feuilles brillantes, fusibles à 144-145 degrés. C'est un produit d'addition du nitrosonaphtol. Il est facilement soluble dans l'acétone et l'éther, difficilement soluble dans l'alcool, le chloroforme et la benzine, insoluble dans le sulfure de carbone, le pétrole et l'eau.

Combinaisons du nitrosonaphtol avec les bases aromatiques.

Nitrosonaphtol et acétate d'aniline. — Lorsqu'on chauffe au bain-marie, pendant demi-heure, de l'aniline avec du nitrosonaphtol dissous dans l'acide acétique glacial, la solution se colore en violet et abandonne, lorsqu'on l'introduit dans l'eau froide, un produit solide et rouge foncé. On lave ce composé avec de l'eau pour enlever l'excès d'acétate d'aniline, et on le fait bouillir avec de l'ammoniaque. Une partie se dissout en donnant un liquide brun d'où les acides précipitent une substance blanche.

La partie insoluble dans l'ammoniaque n'est pas complétement soluble dans l'alcool bouillant ; la partie soluble dans l'alcool le colore en violet et possède l'odeur repoussante du cyanure de phényle. Le composé, insoluble dans l'eau, se dissout dans un mélange de benzine et d'alcool, et se sépare par l'évaporation sous forme de fines aiguilles possédant le reflet des cantharides.

Ce corps se dissout dans les acides concentrés avec une magnifique couleur violette ; dans la benzine, le chloroforme et l'acétone, avec une couleur rouge.

Les analyses faites avec cette substance lui assignent la formule $C^{22}H^{16}N^2O$, qui représente la combinaison de deux molécules d'aniline et d'une molécule de nitrosonaphtol, avec élimination d'une molécule d'ammoniaque et d'une molécule d'eau.

$$2(C^6H^5NH^2) + C^{10}H^6(NO)OH = C^{22}H^{16}N^2O + NH^3 + H^2O$$

Ce composé fond à 180-181 degrés. Lorsqu'on le chauffe à une température élevée, il dégage des vapeurs nutilantes qui possèdent l'odeur du cyanure de phényle.

Le corps blanc qui se sépare de la solution ammoniacale et dont il a été parlé plus haut cristallise dans un mélange de benzine et d'alcool sous forme d'aiguilles vertes et brunes. L'auteur n'a pas pu en obtenir une quantité suffisante pour l'étudier d'une manière plus approfondie ; mais M. Kimich, qui s'est attaché à l'étude de l'action du nitrosonaphtol sur l'acétate d'aniline, a trouvé dans la solution ammoniacale du phénol-diazobenzol.

Quoi qu'il en soit, on voit, d'après la variété des produits qui prennent naissance dans cette réaction, que cette décomposition du nitrosonaphtol est fort compliquée et qu'il est impossible d'expliquer la constitution du corps $C^{22}H^{16}N^2O$ tant qu'on n'aura pu le convertir en produits de décomposition connus.

Nitrosonaphtol et acétate de paratoluidine. — Si l'on remplace l'aniline par la toluidine cristallisée, la réaction est analogue. Le produit principal se présente sous la forme de cristaux octaédriques fondant à 177 degrés et possédant la formule $C^{24}H^{20}N^2O$.

On peut supposer que la réaction se passe d'après l'équation suivante :

$$2(C^6H^4.CH^3.NH^2) + C^{10}H^6(NO)OH = C^{24}H^{20}N^2O + NH^3 + H^2O$$

Ce composé se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur rouge-violet, tandis que le composé d'aniline correspondant s'y dissout avec une couleur bleu violet.

Éthers nitrosonaphtol-méthylique et éthylique, et acétate d'aniline. — Ces éthers donnent, avec l'aniline, une réaction analogue à celle du nitrosonaphtol.

Nitrosonaphtol préparé au moyen du β-naphtol. — Le β-naphtol employé fut préparé par la méthode ordinaire, c'est-à-dire en fondant avec la potasse l'acide β-sulfonaphtalique; le β-naphtol obtenu fond à 122-123 degrés.

On a opéré, pour la préparation du β-nitrosonaphtol, exactement comme pour celle de l'α-nitrosonaphtol.

Lorsqu'on ajoute l'acide sulfurique à la solution du β-naphtol et du nitrite de potasse, il se forme un précipité vert composé de fines aiguilles.

La purification du précipité doit être opérée par une méthode autre que celle employée dans la préparation de l'α-nitrosonaphtol.

On traite le précipité desséché avec du pétrole tant que celui-ci dissout encore quelque chose; le nitrosonaphtol se sépare par l'évaporation du pétrole sous forme d'aiguilles brunes ou rouges qui, dissoutes dans un mélange de benzine et de pétrole, se transforment en cristaux prismatiques noirs. Lorsqu'on broie ces cristaux, on obtient une poudre rouge-jaune.

Le β-nitrosonaphtol se dissout dans les alcalis avec une couleur verte et est précipité de ses solutions par les acides sous forme de poudre rouge-jaune. On peut facilement le purifier en le dissolvant dans une petite quantité de benzine et en précipitant la solution par du pétrole. Le β-nitrosonaphtol fond à 110 degrés. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

		Trouvé.	Calculé.
C	=	69.37	69.36
H	=	3.95	4.05
N	=	8.22	8.09

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 1022 et suiv.)

Action des amines aromatiques sur le nitrosophénol et la nitrosodiméthylaniline.

Par M. C. Kimich.

(Voir l'article précédent.)

M. Schraube a trouvé que la nitrosodiméthylaniline formait avec l'aniline une combinaison comparable à celles que forme l'acide picrique avec les hydrocarbures.

Si l'on fait agir pendant longtemps la nitrosodiméthylaniline ou le nitrosophénol sur l'acétate d'aniline, il se forme toute une série de divers composés. Ainsi, Bæyer a montré que l'action du nitrosobenzol sur l'acétate d'aniline donnait lieu à la formation de l'azobenzol; Fuchs a observé que l'action du nitrosonaphtol sur l'acétate d'aniline donnait lieu à la production de plusieurs combinaisons. En étudiant l'action de l'acétate d'aniline sur le nitrosophénol, l'auteur a trouvé que la réaction se passait en partie comme Bæyer l'a observé pour le nitrozobenzol, et en partie aussi comme Fuchs l'a observé pour le nitrosonaphtol.

Action de l'aniline sur le nitrosophénol

Lorsqu'on laisse reposer à froid un mélange de nitrosophénol avec un excès d'acétate d'aniline, la solution se colore en orange, puis en brun, et finalement en noir, en se prenant au bout de quelques jours en une masse cristalline.

La réaction paraît être la même lorsqu'on chauffe le mélange au bain-marie.

La masse cristalline est lavée avec de l'eau jusqu'à ce que celle-ci coule incolore. Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'ammoniaque, elle se dissout en partie en donnant un liquide jaune où l'acide acétique étendu donne un précipité floconneux orange. Ce précipité est l'oxyazobenzol décrit par Kekulé et Hidegh qui le préparèrent au moyen du phénol et du diazobenzol. Ce composé fut soumis à l'analyse après avoir été purifié par un certain nombre de cristallisations dans l'alcool; il fond à 148 degrés et possède la formule $C^{12}H^{10}N^2O$.

Sa formation peut être exprimée par une équation analogue à celle qui exprime la formation de l'azobenzol au moyen de l'aniline et du nitrosobenzol.

$$C^6H^4\begin{cases}NO\\OH\end{cases} + C^6H^5.NH^2 = C^6H^4\begin{cases}NN\\OH\end{cases}C^6H^5 + H^2O$$

$$C^6H^5NO + C^6H^5NH^2 = C^6H^5NNC^6H^5 + H^2O$$

La partie qui ne se dissout pas dans l'ammoniaque fut lavée avec de l'alcool bouillant; l'eau précipite de la solution alcoolique un corps jaune qui ne peut pas être obtenu à l'état pur. Ce composé est soluble dans l'alcool et les hydrocarbures; l'alcool acidulé le dissout avec une belle couleur violette, les alcalis le précipitent de cette solution sous forme de flocons jaunes.

Le résidu de la solution alcoolique fut purifié au moyen de la benzine qui dissout les matières résineuses qui l'accompagnent. En faisant cristalliser le résidu ainsi purifié dans le toluène et le xylène, on obtint finalement des cristaux fondant à 224 degrés, insolubles dans l'alcool, l'éther et les alcalis.

L'analyse assigne à ce composé la formule :

$$C^{36}H^{29}N^5O\,2\,C^6H^4\begin{cases}NO\\OH\end{cases} + 4\,C^6H^5NH^2 = C^{36}H^{29}N^5O + NH^3 + 3\,H^2O$$

M. Fuchs avait obtenu par l'action du nitrosonaphtol sur l'acétate d'aniline un composé analogue :

$$C^{10}H^6\begin{cases}NO\\OH\end{cases} + 2\,C^6H^5NH^2 = C^{22}H^{16}N^2O + NH^3 + H^2O$$

L'azophénine, c'est ainsi que l'auteur dénomme cette nouvelle combinaison, se dissout dans l'acide sulfurique concentré et froid avec une couleur violette. Si l'on chauffe cette solution, elle se colore peu à peu en bleu.

L'acide nitrique concentré et froid ne dissout pas l'azophénine. A chaud, il la décompose en produisant un liquide rouge brun qui donne par une addition d'eau un précipité floconneux.

Lorsqu'on traite l'azophénine par l'étain et l'acide chlorhydrique concentré, il se forme une dissolution jaune qui donne par l'addition d'acétate de soude un précipité jaune, cristallin, et consistant en une nouvelle base.

L'azophénine fond à 224 degrés et se transforme à une température un peu plus élevée en une autre combinaison facilement soluble dans l'alcool bouillant et se dissolvant également dans l'acide chlorhydrique étendu avec une couleur violette.

Si l'on chauffe l'azophénine ou son produit de transformation à une température encore plus élevée, il sublime un nouveau corps sous forme d'aiguilles possédant la couleur des cantharides, difficilement soluble dans l'alcool, facilement soluble dans la benzine. Cette dernière solution est douée d'une fluorescence rouge brune.

Le nouveau composé est soluble dans l'acide chlorhydrique avec une coloration bleue et paraît être beaucoup plus stable que le composé intermédiaire.

L'auteur poursuit l'étude de ces diverses combinaisons.

Action de la paratoluidine sur le nitrosophénol.

La réaction du nitrosophénol sur l'acétate de paratoluidine est complétement analogue à elle qui vient d'être décrite.

On obtient dans ces conditions de l'oxyazobenzoltoluène :

$$C^6H^4\begin{cases}NN\\OH\end{cases}C^6H^4CH^3$$

lequel fond à 131 degrés et se dissout dans presque tous les dissolvants ordinaires et l'azophénine de la paratoluidine $C^{40}H^{37}N^5O$.

La nitrosodiméthylaniline agit sur l'acétate d'aniline d'une manière analogue. L'azophénine qu'on obtient ainsi est complétement identique à celle qu'on obtient au moyen de l'aniline et du nitrosophénol.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 1026 et suiv.)

Sur l'azophénol.

Par M. C. Jæger.

(Voir l'article précédent.)

On a vu jusqu'à présent que la formation des azo-dérivés avait lieu par l'action de l'aniline ou des bases analogues sur les nitrosophénols d'après l'équation :

$$C^6H^5OH(NO) + NH^2.C^6H^5 = C^6H^5(OH)NNC^6H^5$$

On n'est pas arrivé à transformer le nitrosophénol au moyen d'une solution alcoolique de potasse caustique en azo ou azoxyphénol, tandis qu'une réaction analogue est très-facile avec la nitrosodiméthylaniline. Cette transformation, cependant, peut être très-aisément opérée au moyen de la potasse en fusion.

Action de la potasse en fusion sur le nitrosophénol.

On introduit le nitrosophénol dans une solution concentrée de potasse caustique, on évapore et on chauffe à 180 degrés; on dissout le produit de la fusion dans de l'eau et on précipite au moyen de l'acide chlorhydrique des flocons bruns qu'on peut faire cristalliser dans l'eau bouillante. Le composé ainsi obtenu fond à 214 degrés et n'est autre que l'azophénol. Il est facilement soluble dans l'alcool, les alcalis, l'eau bouillante, difficilement soluble dans l'éther et la benzine.

Quant à la position des groupes hydroxyles dans l'azophénol, elle doit correspondre à la position para, dans le cas où il n'y aurait pas eu d'échange intra-moléculaire pendant la fusion $C^6H^4(OH)NNC^6H^4(OH)$.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 1499 et suiv.)

Sur le nitrosothymol et ses dérivés.

Par M. Robert Schiff.

(Voir les articles précédents.)

Le nitrosothymol, qui se prépare de la même manière que les autres composés nitrosés, possède la formule $C^{10}H^{13}NO^2$. Il fond à 155-156 degrés, il est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante; l'alcool, l'éther et le chloroforme le dissolvent facilement. Il forme avec les alcalis des sels facilement cristallisables, et, avec les métaux lourds, des précipités amorphes diversement colorés.

L'éther benzoylique du nitrosothymol qu'on obtient en chauffant au bain-marie le nitrosothymolate de potasse avec le chlorure de benzoyle se présente sous la forme de jolies aiguilles jaunes, fusibles à 110 degrés.

Oxydé au moyen du ferricyanure de potassium en solution alcaline, le nitrosothymol se transforme en nitrothymol fondant à 137 degrés. Oxydé au moyen de l'acide chlorhydrique concentré, il se transforme en binitrothymol; enfin, réduit au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, il se transforme en amidothymol.

Action de l'acide nitreux sur le nitrosothymol.

Lorsqu'on fait passer de l'acide nitreux dans une solution refroidie du nitrosothymol dans l'éther, jusqu'à coloration bleue, il ne se forme point de précipité. Si l'on chasse ensuite l'éther par un courant d'air, il se dégage aussitôt d'abondantes vapeurs rutilantes et le produit de la réaction se transforme en une huile rouge qui n'est autre que du dinitrothymol.

L'auteur s'attendait, d'après les recherches de M. C. Jæger, à obtenir le nitrate de diazothymol. Ce composé se dissolvant dans l'éther, il est probable qu'il s'est en réalité formé, puis qu'il s'est décomposé lorsqu'on a chassé l'éther.

Une preuve à l'appui de cette hypothèse est fournie par l'expérience suivante. Lorsqu'on ajoute à l'acide nitrique qui sert à préparer l'acide nitreux de l'acide chlorhydrique, on ob-

serve la formation du chlorhydrate de diazobenzol, lequel se précipite de la solution éthérée sous forme de flocons blancs.

Ce composé étant fort peu stable, il fut transformé en sulfate pour être soumis à l'analyse, qui a donné les résultats suivants :

	Calculé pour $C^{10}H^{13}N^2OHSO^4$.	Trouvé.
C	= 46.51	46.70
H	= 5.42	5.54
N	= 10.99	11.5

Le sulfate de diazothymol se décompose à 120-121 degrés en dégageant des vapeurs rutilantes.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 1500 et suiv.)

CHIMIE PATHOLOGIQUE

PANCRÉATITE SUPPURÉE. — ICTÈRE PAR RÉTENTION DE LA BILE. — DIABÈTE SUCRÉ

Analyse chimique et examen histologique.

Par M. A. COMMAILLE,
Pharmacien en chef de l'hôpital militaire de Marseille.

ELDER EVENOR ; — vingt-huit ans ; — commis de marine ; — mulâtre de la Réunion, venant de la Cochinchine, décédé le 12 avril 1875, à l'hôpital militaire de Marseille, dans le service de M. Frison, médecin en chef.

EXAMEN DE L'URINE LE 9 MARS. — ENVIRON 6 LITRES PAR JOUR

Urine très-colorée, jaune safran. Réduction énergique de l'oxyde de bismuth et de la liqueur bleue.

Dosage du sucre au saccharimètre de Soleil, dans la liqueur précipitée par $^1/_{10}$ de sous-acétate de plomb. Déviation à droite : 33 degrés, soit 36°.3 pour l'urine normale. Sucre : 81gr.8, soit, pour les 6 litres d'urine rendue par jour, 520gr.8.

EXAMEN DE L'URINE LE 19 MARS

Déviation à droite : 28 degrés, soit 30°.8 pour l'urine normale. Sucre : 69gr.48, et par jour : 416gr.88.

Urée dosée par le procédé Lecomte. — Urine : 10 centimètres cubes ; gaz obtenu : 41cc.5 ; T = 17 degrés ; H = 763, soit Az = 38cc.9 à 0 degré et 760 millimètres ; soit urée par litre : 11gr.44, et par jour : 68gr.64.

On voit quelle énorme quantité de sucre et d'urée était rejetée chaque jour par ce malade.

L'urine contenait, en outre, une très-petite quantité d'albumine, quelques cylindres granuleux, des cellules épithéliales et quelques rares cylindres hyalins. Elle ne contenait pas d'acide urique précipitable par l'acide chlorhydrique.

EXAMEN CHIMIQUE DU FOIE QUATRE JOURS APRÈS LA MORT ET CONSERVÉ DANS L'ALCOOL DEPUIS TROIS JOURS

1° *Recherche de la matière glycogène.* — Une certaine quantité du foie, divisée en lanières, est plongée dans l'eau bouillante. Les fragments deviennent vert noirâtre. Ils sont pilés, délayés dans la même eau qui est portée à l'ébullition pendant une heure.

Il se dégage une odeur infecte. Au liquide filtré on ajoute 6 volumes d'alcool à 90 degrés. Formation d'un abondant coagulum grisâtre, considéré par les auteurs comme étant de la

matière glycogène. Ce coagulum est lavé à l'alcool et séché. Il est vert sale foncé, élastique. Il colore l'eau en vert et lui communique la propriété de mousser. On traite cette matière par KO caustique, qui se colore en verdâtre foncé; une partie y est insoluble, malgré la chaleur et un contact prolongé. La partie dissoute est précipitée par l'alcool à 90 degrés. Le précipité poisseux brun clair est soluble dans l'eau. Bouilli avec l'acide sulfurique étendu, le liquide verdit la liqueur bleue, sans que le précipité devienne violet, mais il ne réduit pas l'oxyde de bismuth.

Le glucose obtenu diffère donc de celui qui se trouvait dans l'urine du malade. La matière précipitée par l'alcool à 90 degrés était-elle bien du glycogène? C'est fort douteux. En tous cas il y avait beaucoup de matière colorante.

La portion qui ne s'est pas dissoute dans la potasse caustique, lavée à l'eau et traitée par l'acide sulfurique, se dissout, mais est précipitée par NaO. Ce liquide réduit la liqueur bleue avec production de Cu^2O d'un beau violet et ne réduit pas l'oxyde de bismuth.

Qu'était-ce encore que cette matière? Ce n'était pas de l'albumine, la liqueur bleue ne devenant pas violette.

2° *Recherche du sucre.* — Le liquide dans lequel on a recherché la matière glycogène est fortement concentré et décoloré par le charbon. Il dévie à gauche de 3 degrés, ce n'est donc pas du sucre de diabète, qui dévie à droite, ainsi que les acides de la bile.

La déviation à gauche peut au besoin être attribuée à des matières albuminoïdes non précipitées par l'alcool.

Th. Frérichs (*Traité des maladies du foie*) a vu, dans un cas analogue, que le foie ne contenait pas trace de sucre.

Le morceau de foie qui me reste intact, et qui est très-gras, est traité successivement par l'alcool à 85 degrés, l'eau très-chaude et l'eau alcalinisée par NaO. Chaque fois qu'on change de menstrue, la masse est exprimée sous une forte presse.

3° *Examen du liquide alcoolique.* — Le liquide restant après distillation est évaporé à sec. Le résidu est jaunâtre et possède un peu l'odeur propre du foie. On met ce résidu à macérer dans de l'éther ordinaire. Il se forme trois couches. La supérieure, éthérée, est jaune foncé; l'intermédiaire, aqueuse, est blanchâtre et trouble; l'inférieure est brune et presque solide.

La portion éthérée est abandonnée à l'évaporation spontanée. Il reste une huile rougeâtre, fluide, assez abondante, entièrement soluble dans l'alcool à 85 degrés. Pour en séparer la cholestérine qu'elle doit contenir, je saponifie par une solution de NaO caustique, et, après refroidissement et dissolution de la masse savonneuse dans l'eau, j'agite avec de l'éther. Celui-ci évaporé donne de nombreuses lames de *cholestérine*, et en outre des cristaux incolores en prismes allongés, groupés en étoiles, solubles dans l'eau, l'alcool absolu et l'éther. La dissolution alcoolique de ces cristaux est absolument neutre. Ils sont insipides, sans action à chaud sur un mélange de sucre et d'acide sulfurique. Cet acide dégage une odeur agréable. Je n'ai pu caractériser autrement cette matière à cause de sa très-faible quantité.

La deuxième couche aqueuse est filtrée. J'en décolore une certaine quantité par le charbon pour rechercher de nouveau le sucre. Je précipite par le sous-acétate de plomb. J'obtiens encore une déviation à gauche de 5 degrés qui, cette fois, ne peut être attribuée à de l'albumine. Le liquide, débarrassé du plomb par le sulfate de soude, est sans action sur la liqueur bleue et l'oxyde de bismuth, après comme avant l'ébullition avec l'acide sulfurique.

Décidément ce foie ne contenait pas de sucre, et je ne sais à quoi attribuer la rotation observée.

Le liquide aqueux restant est précipité par l'acétate de plomb cristallisé. Le précipité est décomposé par HS. Le liquide, décoloré par le charbon, laisse un résidu qui est repris par l'alcool étendu qui devient fortement acide. On le neutralise par NaO. On obtient comme résidu une masse brune, cristalline, hygrométrique, qui est reprise par l'alcool absolu, qui n'enlève que des traces de matière poisseuse, empâtant quelques cristaux de *créatine* insolubles dans l'éther. La masse, traitée par l'alcool absolu, est reprise par l'alcool à 82 degrés, qui enlève d'abondants cristaux de *leucine* en globules caractéristiques et des cristaux insolubles dans l'alcool absolu ayant tout à fait l'aspect de ceux de *glycocolle*.

Comment ces corps solubles dans l'eau ont-ils été entraînés dans le précipité plombique?

Le liquide qui a été traité par l'acétate de plomb est additionné de sous-acétate. Le précipité est décomposé par HS. Le liquide qui en résulte, mal décoloré par le charbon, laisse un résidu brun, cristallin, hygrométrique, qui n'abandonne que des traces de substances à l'alcool absolu. Ces substances donnent un résultat négatif avec le réactif de Pettenkoffer. L'alcool à 60 degrés dissout le résidu non enlevé par l'alcool absolu. Avec l'acide sulfurique on obtient de longues aiguilles de sulfate de chaux. Le résultat est encore négatif avec le réactif de Pettenkoffer.

La liqueur, précipitée successivement par l'acétate et le sous-acétate de plomb, est traitée par HS. Elle mousse fortement. L'évaporation laisse un liquide épais à odeur d'extrait de viande. Cette masse abondante est reprise par l'alcool à 82 degrés, qui se colore fortement. Cet alcool concentré donne des croûtes cristallines peu colorées, qu'on redissout dans l'eau.

Par la cristallisation, on obtient de la *leucine* nettement caractérisée, comme il sera dit plus bas, mais sans trace de tyrosine. Le liquide, débarrassé de la leucine, puis décoloré, est évaporé presque à sec et repris par l'alcool à 82 degrés, qui laisse un résidu qu'on reprend par l'eau froide pour dissoudre la leucine restante. Cette eau ne touche pas à des matières minérales, à des aiguilles et à quelques globules. Ce résidu est repris par l'eau bouillante, qui dissout les globules et les aiguilles. Par le refroidissement, elle se trouble et dépose de magnifiques houppes de *tyrosine* et des globules petits, jaunâtres, non complétement sphériques de *xanthoglobuline*, corps découvert par Schérer, précisément dans le foie des ictériques. La tyrosine est très-blanche, se colore en beau rouge par le réactif Millon; mêlée à la petite quantité de xanthoglobuline, son poids est de $0^{gr}.12$.

Les eaux-mères évaporées donnent de la *leucine* presque blanche, sans mélange d'autre matière cristalline. Le poids de la leucine obtenu jusqu'ici s'élève à $0^{gr}.30$.

Quant à l'eau froide employée plus haut pour dissoudre la leucine, on la concentre et on obtient, en effet, de cette substance mêlée à un peu de *tyrosine*. On dissout la leucine dans un peu d'eau, qui, par l'évaporation, la donne en géodes cristallines. Les eaux-mères donnent encore un peu de *leucine* mêlée à un peu de *tyrosine*, qu'on purifie par l'alcool anhydre. Le poids de la leucine s'élève à $0^{gr}.12$.

La leucine retirée du foie, chauffée avec $SO^3.HO + MnO^2$, dégage du valéromitrile, à odeur aromatique, faussement comparée, selon moi, à celle de l'essence d'amandes amères. Chauffée sur une lame de platine avec AzO^5HO, on a un résidu à peine coloré, non boursouflé, brillant, qu'une goutte de soude transforme en un liquide, comme huileux, n'adhérant pas à la lame quand on la chauffe modérément.

L'alcool à 82 degrés, qui a laissé le résidu insoluble dont j'ai retiré les corps précédents, est évaporé. Les cristaux qu'il laisse, épongés sur du papier buvard, sont repris par l'alcool à 90 degrés chaud. Après évaporation, le microscope y décèle : 1° des globules de *leucine*; 2° des cubes et des rosaces à quatre branches, fort élégantes, qui sont du sel marin, le tout empâté dans une matière poisseuse. On dissout dans l'eau, on décolore par le charbon, on évapore et on reprend par l'alcool absolu bouillant. Concentré au bain-marie, le liquide se prend en masse par le refroidissement. Une petite quantité de cette masse est traitée à chaud par HCl. Après évaporation, on constate qu'il s'est formé des cristaux caractéristiques de *chlorhydrate de sarcine*, prismes à quatre pans, les uns réguliers, les autres curvilignes, groupés souvent en étoiles, et aussi des cristaux cubiques (chlorhydrate de leucine?). Au goût ce mélange est rude, âpre et piquant, mais nullement salé.

La portion qui n'a pas été traitée par l'acide chlorhydrique est fortement acide. Le microscope y décèle de la *leucine*, mais sans traces de tyrosine. L'acide qui s'y trouve est incristallisable, sans action sur le réactif de Pettenkoffer. Sa solution ne trouble pas l'eau de baryte et n'empêche pas l'ammoniaque de précipiter les persels de fer. Ce n'est donc pas de l'acide saccharique.

Ce n'est pas de l'acide inosique, qui est insoluble dans l'alcool.

Par l'eau de chaux on n'obtient aucune trace de lactate, mais de très-petits cristaux cubiques.

Chauffée avec une solution de $CuOSo^3$ et un excès de NaO caustique, on obtient une

liqueur bleu pâle, et par la chaleur un précipité brun presque noir. La liqueur surnageante reste bleue.

Avec l'acide sulfurique étendu et la chaleur, la liqueur devient d'abord un peu rougeâtre, puis brunit en donnant une odeur butyrique.

Sous son action, une solution de perchlorure de fer devient très-foncée, surtout à chaud.

Chauffée avec un peu de soude et d'acide arsénieux, je n'ai pu percevoir l'odeur de cacodyle.

En somme, c'est probablement de l'*acide butyrique*, que je n'ai pu mieux caractériser faute de matière.

Quant au résidu non dissous par l'alcool à 90 degrés, il contient encore de la *leucine* et le sel de mercure y indique la présence de la *tyrosine*.

Jusqu'ici, les acides de la bile ou leurs dérivés, colorables par le sucre et l'acide sulfurique, font complétement défaut.

4° *Examen du liquide aqueux obtenu avec le foie, après l'action de l'alcool.* — Le foie qui a macéré dans l'alcool à 85 degrés et qui a été exprimé vigoureusement à la presse, a été délayé dans l'eau maintenue pendant longtemps presque bouillante. On exprime à la presse et le liquide est filtré et évaporé au bain-marie. Il reste une masse visqueuse très-foncée, à odeur de colle forte. Ce résidu est repris par l'alcool à 90 degrés froid, qui se colore en jaune. Ce qui ne se dissout pas devient dur, élastique et ne cède au chloroforme que des traces de matières grasses. Ce résidu est mis en ébullition dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. La liqueur obtenue avec l'alcool à 90 degrés est évaporée aux deux tiers. Il se produit un dépôt cristallin qui ne donne pas la réaction de Pettenkoffer. Ce dépôt brûle avec flamme en laissant des cendres fortement alcalines, et se dissout facilement dans l'eau. On reprend ce résidu par l'alcool absolu froid, qui ne le dissout que partiellement. L'alcool évaporé laisse une masse très-acide, où le microscope décèle des globules de *leucine*. La solution, traitée à chaud par $ZOCO^2$ précipité, en excès, reste acide. Après évaporation, on a un résidu gommeux, hygrométrique, contenant du zinc. Par le perchlorure de fer on obtient une coloration jaune intense. L'acide sulfurique à chaud y développe une odeur nullement acétique, ni formique, ni butyrique. Je n'ai pu faire cristalliser cet acide. Il paraît renfermer des traces douteuses d'acide *sartiolactique*, mais il offre les caractères de l'*acide glycérique* de Debus ($C^6H^6O^8$). Il est sirupeux, incristallisable, acide au goût, très-hygrométrique, vitreux comme une solution de gomme. Il attaque le zinc avec dégagement d'hydrogène. Chauffé sur la lame de platine, il fond et brûle avec flamme éclairante. Mêlé a une dissolution de sulfate de cuivre, avec excès de potasse, il donne une liqueur d'un beau bleu intense, et, en chauffant, *un volumineux précipité brun marron velouté ne devenant pas noir*. La liqueur surnageante reste bleue. En solution concentrée, il donne avec le nitrate d'argent un précipité amorphe, brunissant par l'ébullition.

La solution du résidu contenant cet acide ne trouble pas l'eau de baryte. Bouillie avec $ZnOCO^2$ en excès, on obtient, au microscope, deux sortes de cristaux, au milieu d'un résidu poisseux, les uns prismatiques, très-solubles, de glycérate de zinc probablement, les autres plus gros, également prismatiques, à angles souvent tronqués et caractéristiques de l'*inosite*. Cet acide est très-soluble dans l'eau, l'alcool absolu et l'éther ordinaire à 62 degrés, mais il paraît insoluble dans l'éther pur.

La partie non dissoute par l'alcool absolu est dissoute dans l'eau. Par l'évaporation on obtient encore de la *leucine*, qui donne parfaitement la réaction de Schérer. Le résidu de la liqueur aqueuse se dissout complétement dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique. Cette solution donne une belle couleur violette avec la liqueur de Fehling. Indice de matières albuminoïdes.

Jusqu'ici, pas d'acide de la bile.

5° *Examen du liquide alcalin ayant macéré sur le marc du foie.* — Le foie traité successivement par l'alcool à 85 degrés, puis par l'eau chaude, est mis à digérer longtemps avec de l'eau très-chaude, alcalanisée par NaO caustique.

Le liquide vert, filtré, est précipité par l'acide chlorhydrique. Il se forme un abondant dépôt soluble dans un excès d'acide. Ce dépôt sera examiné plus loin.

Le liquide, qui filtre difficilement, est évaporé. On obtient un résidu foncé, verdâtre, hygrométrique, qui est repris par l'alcool à 85 degrés qui devient brun clair, avec un résidu insoluble. Le liquide brun clair concentré donne d'abondants cristaux qu'on décolore par le charbon et qu'on reprend par l'eau bouillante.

On obtient une masse cristallisée, acide au papier. Le microscope y décèle : 1° des cristaux cubiques, très-nets, abondants, de sel marin ; 2° des cristaux globuleux ; 3° d'autres cristaux bien moins nombreux, jaunes, souvent accolés, non régulièrement sphériques, de *xanthoglobuline*. On reprend par l'alcool fort qui laisse du sel marin. Le liquide est acide. Examiné au microscope, il montre divers cristaux parmi lesquels des cubes et des octaèdres de sel marin, ou mieux, comme on le verra tout à l'heure, du chlorure double de sodium et d'urée. Cette fois, le réactif de Pettenkoffer développe une légère coloration rouge un peu violacée, indiquant la présence de traces d'acide *taurocholique* ou *glycocholique*.

Le réactif Millon y décèle un peu de *tyrosine*. L'alcool anhydre en enlève beaucoup de *leucine* et d'urée, car la solution de ce résidu alcoolique, chauffé avec de l'acide azotique concentré, dégage immédiatement des torrents de gaz azote et d'acide carbonique, provenant de l'urée qui existait dans le chlorure double de sodium et d'urée décomposée par l'alcool absolu.

L'alcool à 82 degrés, qui a dissous ce qu'avait laissé l'alcool absolu, donne, par l'évaporation, un résidu ne contenant ni acide de la bile, ni urée, ni tyrosine, ni inosite, mais du sel de cuisine et de la *leucine* en abondance.

La matière verdâtre, qui n'a pas été dissoute par l'alcool à 85 degrés, est délayée dans l'eau, à laquelle elle donne la propriété de mousser fortement. On précipite par l'acétate de plomb et le précipité est décomposé par HS ; on concentre. Le résidu poisseux, peu abondant, contient des matières minérales. On reprend par l'alcool absolu qui devient très-acide et laisse un résidu insoluble que l'acide sulfurique faible transforme en sulfate de chaux. Le résidu de l'alcool évaporé est très-hygrométrique. Il montre, au microscope, de longues aiguilles, semblables à la tyrosine, mais qui ne rougissent pas par le sel de mercure, et d'autres plus courts comme ceux du *glycocolle*. Aucune vapeur acide par SO^3 et rien avec le réactif de Pettenkoffer.

Le liquide, précipité d'abord par l'acétate, l'est ensuite par le sous-acétate de plomb. Un premier précipité instantané et ensuite, après vingt-quatre heures, un dépôt en grains arrondis, durs, brillants, tapisse l'éprouvette à laquelle il adhère fortement. Les deux précipités sont décomposés par HS. Le liquide, décoloré par le charbon, laisse un résidu cristallin qu'on reprend par l'alcool absolu, qui devient très-acide. L'alcool évaporé laisse une petite masse jaune soufre, hygroscopique, acide, ne donnant pas la réaction de Pettenkoffer, donnant des aiguilles fines avec SO^3, avec dégagement de vapeurs blanches, très-acides, non acétiques ; je ne sais quel est ce corps.

Le liquide précipité successivement par l'acétate et le sous-acétate est décomposé par HS. Concentré et incolore, il est abandonné sur SO^3HO. Il se produit un depôt cristallin, fortement hygrométrique, qu'on reprend par l'alcool absolu qui devient alcalin. L'alcool évaporé laisse un résidu très-alcalin, blanc, hygrométrique, abondant, dans lequel le microscope découvre de longues houpes à filaments le plus souvent recourbés, brûlant en laissant quelques cendres alcalines. Ce que n'a pas dissous l'alcool absolu est blanc, chatoyant, spongieux, et ne donne pas la réaction de Pettenkoffer. Il n'y a ni inosite, ni leucine, ni tyrosine. Il y a forte coloration du perchlorure de fer. L'acide sulfurique en dégage des vapeurs acides et l'acide azotique donne des cristaux de nitrate de soude. Ce corps blanc, chatoyant, était de l'acétate de soude. A la longue, cet acétate se dissout dans l'alcool absolu en laissant intacte un peu de matière soluble dans l'eau, piquante et amère, alcaline, en cristaux courts. C'est peut-être de la *taurine*, mais il n'y en avait que des traces.

Le précipité produit par l'acide chlorhydrique dans la liqueur alcaline, provenant de la macération du foie épuisé par l'alcool et l'eau pure, est soluble dans un excès d'acide; lavé à l'alcool il est d'un vert pur. On le délaye dans l'eau, qui mousse alors fortement. Il reste un

pigment vert insoluble. Le liquide est additionné d'acétate de plomb, qui ne donne qu'un précipité insignifiant. Le sous-acétate ne précipite rien. Le liquide débarrassé du plomb par HS est très-coloré; traité par le charbon, évaporé, il laisse un résidu encore fortement coloré où le microscope décèle des prismes assez gros et des tables parfaitement hexagonales. Les prismes sont de la *créatine* parfaitement cristallisée. Les tables si régulièrement hexagones ont toute l'apparence des cristaux de *cystine*. Mais cette substance passe pour être tout à fait insoluble dans l'eau. Ici, a-t-elle été dissoute à la faveur d'un corps étranger? Il n'est pas très-rare, en chimie physiologique, de rencontrer des cas analogues de dissolution singulière. La *cystine* se trouve bien en dissolution dans l'urine.

Ce résidu contenait notablement de substances minérales renfermant du fer.

Ce résidu est repris par l'eau bouillante, qui laisse intactes les matières minérales. Cette eau évaporée donne un faible dépôt *alcalin* contenant les mêmes gros prismes de *créatine* assez nombreux (comment cette créatine se trouve-t-elle entraînée dans le précipité produit par l'acide chlorhydrique?) et quelques lames hexagonales comme la *cystine*. On y voit aussi des aiguilles de *tyrosine* donnant la réaction rouge avec le réactif mercuriel.

Matière colorante verte. — La matière colorante verte extraite du foie par le liquide aqueux alcalin est, comme nous l'avons vu, soluble dans un excès d'acide chlorhydrique. Elle se dissout faiblement dans l'eau pure, facilement dans celle alcalinisée par Na O ou l'ammoniaque. Elle est un peu soluble dans une solution d'acide oxalique qui devient bleuâtre; elle est insoluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme froid ou bouillant. Elle devient rougeâtre par l'acide nitrique nitreux.

Cette substance diffère donc de la biliverdine et de la biliprasine en ce qu'elle est insoluble dans l'alcool. Elle doit se rapprocher du pigment vert retiré de l'urine ictérique par Schérer, dont elle diffère en ce qu'elle est totalement insoluble dans l'éther pur.

Desséchée, elle est presque noire, à cassure brillante; par la calcination elle laisse une cendre contenant du fer.

EXAMEN HISTOLOGIQUE DU FOIE

Frerichs, dans un cas analogue, a vu que le volume du foie n'était pas changé; que le tissu était imbibé de bile verte, que les cellules hépatiques étaient d'une pâleur remarquable et ne contenaient pas de graisse le plus souvent, qu'une partie était complétement remplie d'une couleur jaune orangé éclatante, ou renfermant de petits amas de pigment grenu, brun ou vert; qu'un petit nombre seulement de ces cellules contenaient de petites gouttelettes de graisse, nulle part confluente.

Dans le cas de M. Frison, indépendamment des altérations du pancréas et du canal cholédoque, la vésicule biliaire était gorgée de bile et dilatée énormément. Le foie était couleur olive, un peu jaune et n'offrait plus du tout la couleur hépatique brune; son tissu était mou comme dans le cas de Frerichs. Le volume était augmenté sans déformations, sa coupe montrait un tissu verdâtre, remarquable en ce qu'il était tout piqueté de pigment noir ou vert, très-foncé.

Au microscope, ce foie ne semble pas, en masse, avoir subi de modifications, mais les cellules isolées paraissent avoir éprouvé une très-légère augmentation de volume, ce qui est rationnel. Leur nombre n'a évidemment pas augmenté, et comme le volume de l'organe s'est accru, il est nécessaire que chaque cellule ait pris un développement plus considérable.

Selon Frey (1), les cellules hépatiques isolées ont en moyenne de $0^{mm}.02$ à $0^{mm}.018$. Ce diamètre peut varier entre $0^{mm}.021$ et $0^{mm}.011$.

Voici ce que j'ai observé : 1° fragment de foie conservé dans la glycérine, diamètre $0^{mm}.015$ à $0^{mm}.018$. Nucléole petit, très-visible, avec des granulations très-fines. Je n'aperçois pas de globules de graisse; — 2° fragments de foie conservé dans la solution de nitrate d'argent : cellules quelquefois déformées et ayant pris la forme trapézoïdale. Celles qui sont déformées

(1) *Traité d'histologie et d'histochimie*, trad. de Spillmann. 1871, p. 602 et suiv.

ont $0^{mm}.0155$ sur $0^{mm}.0248$. Les cellules sont devenues brunes, le nucléole a disparu. On n'y voit que des granulations ; — 3° foie conservé dans solution alcoolique de NaO caustique (à 1 pour 200). Les cellules isolées montrent manifestement des gouttelettes de graisse assez grosses ; leur diamètre est de $0^{mm}.0279$ sur $0^{mm}.0341$; — 4° foie conservé dans la solution d'iode. Les cellules sont altérées ; elles paraissent tuméfiées. Les gouttelettes graisseuses sont portées à la périphérie ; — 5° foie conservé dans une solution de fuchsine. Le tissu est devenu rouge, on y distingue très-nettement le pointillé formé par le pigment noir, qui est devenu très-foncé. Le tissu et les cellules sont parfaitement conservées ; — 6° foie dans acide acétique. Le foie est très-ramolli, flasque. Le tissu est jaunâtre ; on y distingue aisément les points pigmentaires foncés. Les lobules sont très-distincts. Les gouttelettes d'huile sont très-apparentes et assez grosses ; — 7° foie dans acide chromique, le tissu interlobulaire est beaucoup plus clair que le lobule, on y distingue très-nettement des fibres longitudinales qui s'épanouissent dans les carrefours ; — foie dans solution d'acide oxalique. L'acide oxalique a une action spéciale sur la matière colorante qui devient vert bleuâtre. Le fragment de foie est parsemé, à sa surface, de points brillants, lamelles micacées, striées longitudinalement, rectangulaires, formées d'un oxalate de potasse ou de soude, laissant des cendres alcalines par la combustion.

Les cellules isolées ont un nucléole très-visible, ainsi que des granulations, sans gouttelettes graisseuses. Elles sont irrégulièrement ovalaires ou polygonales, d'un diamètre qui va de $0^{mm}.0124$ à $0^{mm}.0186$ et même dans la plus grande longueur à $0^{mm}.0248$.

Comme dans le cas de Frerichs, certaines cellules contiennent des gouttelettes graisseuses, d'autres non, et la graisse n'est jamais confluente.

En résumé, j'ai retiré du foie soumis à mon examen :

1° Une substance déviant faiblement à gauche le plan de polarisation ;
2° De la matière glycogène, mal caractérisée ;
3° De la matière grasse, en quantité assez considérable ;
4° De la cholestérine, en très-petite quantité ;
5° De la créatine ;
6° De la leucine, en quantité abondante ;
7° De la tyrosine ;
8° Du glycocolle, mal caractérisé ;
9° Une petite quantité de xanthoglobuline ;
10° Une très-petite quantité de sarcine, mal caractérisée ;
11° De l'acide butyrique, mal caractérisé ;
12° De l'acide glycérique ?
13° De l'inosite, qui n'a été caractérisée que par la forme des cristaux ;
14° Des matières albuminoïdes ;
15° Des traces seulement d'acide tauro ou glycocholique ;
16° De l'urée ;
17° De la taurine, très-douteuse ;
18° De la cystine, ou du moins un corps ayant absolument la même forme cristalline, si caractéristique ;
19° Une matière colorante verte qui n'est ni de la biliverdine, ni de la biliprasine, se rapprochant probablement du pigment vert trouvé dans l'urine des ictériques, par Schérer.

Je n'ai pas trouvé de sucre ni de xanthine.

Les recherches qui précèdent sont intéressantes à cause de la rareté de l'affection qui a causé la mort du malade. On a, en effet, peu l'occasion d'avoir le foie d'un individu qui a succombé à une maladie du pancréas et du cholédoque, ayant entraîné l'engorgement purement mécanique, par la bile, du viscère dont il s'agit, lequel est resté sain. On ne peut reproduire à volonté un cas analogue. L'existence entière peut se passer sans qu'on puisse se procurer un organe identique. Cependant, de l'étude d'un viscère malade découle non-seulement une instruction physiologique et l'explication de certaines fonctions encore obscures (et combien n'y en a-t-il pas encore dans le foie ?), mais surtout peut servir à établir un diagnostic plus certain.

Voici un organe qui n'est modifié ni dans sa consistance, ni dans sa texture, et qui pendant de longs mois sécrète une quantité énorme de sucre (1) qui passe dans les urines, pendant que, dans le même temps, les reins rejettent une quantité non moins grande d'urée.

Millon (2) avait déjà constaté depuis longtemps que l'urine des diabétiques contenait souvent beaucoup d'urée, jusqu'à 22^{gr}.67 par litre, ce qui est énorme, vu la quantité considérable d'urine rejetée par ces malades.

En temps normal, le foie ne contient point de leucine et de tyrosine, mais il en renferme dans beaucoup de maladies. La première de ces substances se rencontre normalement dans la rate, le *pancréas*, la salive, la lymphe, le thynus, le poumon, etc., tandis que la seconde se trouve dans le pancréas, le thynus; sa présence dans la rate ne paraît pas bien démontrée. Frerichs et Stadeler ont trouvé ces deux substances dans les foies pathologiques, comme je viens de le faire. Produites ailleurs, ainsi que les nombreuses substances que j'ai trouvées dans le foie que j'ai analysé, la leucine et ses congénères y étaient-elles retenues mécaniquement comme la bile, dans laquelle, du reste, la leucine et la tyrosine ne se rencontrent pas? Ou bien le foie chargé de les détruire, de les transformer, ne remplissait-il plus cette fonction parce qu'il était dans un état anormal?

On sait que l'une et l'autre de ces deux substances dérivent de matières albuminoïdes; ainsi M. Gayon vient de signaler une altération particulière des œufs de poule, dont une partie de l'albumine s'était transformée spontanément en leucine et en tyrosine abondantes, parfaitement cristallisées.

Si, comme je le soutiens depuis longtemps, les matières albuminoïdes ne sont que des amides de tyrosine et de leucine, le fait n'a rien de bien extraordinaire, pas plus que leur présence dans un foie malade.

Et quoique la transformation des matières protéiques en matières grasses, en créatine, en acide de la bile, en inosite, en taurine, etc., ne puisse pas s'exprimer maintenant en une équation chimique (car il manque probablement des termes fugaces ou non, des corps intermédiaires à découvrir), on comprend cependant qu'il y a un lien étroit qui unit tous ces corps dérivant d'une même matière. Ainsi entre l'urée et l'acide urique, entre ce corps et l'allantoïne, entre l'acide benzoïque, le glycocolle et l'acide hippurique, entre cet acide et la tyrosine, qui ne contient que deux équivalents d'hydrogène en moins, entre l'acide urique, la sarcine et la xanthine, entre les acides gras et l'acide chololique, etc., on sait qu'on trouve des rapports de constitution chimiques très-intéressants.

La matière albuminoïde a des éléments qui ne sont pas si particulièrement soudés, qu'ils ne puissent donner la plupart des substances qu'on rencontre dans nos organes en santé ou en maladie. Dans le cas qui m'occupe, quel rôle a pu jouer le pancréas si profondément altéré? En quoi cette altération, cause première des dégâts amenés chez le malade de M. Frison, a-t-elle pu contribuer à la présence de tant de corps divers dans le foie, ainsi qu'à la glucosurie et à l'azoturie? Problème insoluble pour le moment. En effet, la fonction *supplétive*, admise par Claude Bernard et à laquelle se range M. Frison, peut exister. Il est possible, sans doute, que le pancréas, par exemple, chargé, selon Kühne, de dédoubler la fibrine du sang en peptone, leucine, tyrosine, etc., ne produisant plus, ou ne sécrétant plus, ne soit suppléé par le foie; mais il n'en est pas moins vrai que physiologiquement il reste à expliquer comment le foie, si différent au point de vue histologique du pancréas, peut le remplacer dans ses fonctions. Mais il faut accepter le fait là où il se présente, quitte à attendre du temps une explication satisfaisante. Et le fait, ici, est que le foie contenait de la leucine et de la tyrosine, *supplétivement* sans doute au pancréas, qui était devenu impropre à cette transformation des substances albuminoïdes. Quant aux relations de voisinage, dont parle M. Frison dans son travail, et qui modifieraient si profondément les facultés de tel ou tel organe, en dehors d'une cause mécanique comme la pression, elles sont bien plus inexplicables.

Parmi les nombreuses substances signalées dans le foie malade, n'y en a-t-il pas quelques-unes qui ne sont qu'un produit imparfait, pour ainsi dire arrêté dans son évolution, soit

(1) Chez le malade de Frerichs, l'urine n'a contenu que de 8^{gr}.22 à 38 grammes de sucre par litre.

(2) *Étude de chimie organique faite en vue des applications physiologiques et médicales*, Lille, 1849.

pendant l'agonie, soit par la mort? La leucine, rencontrée dans le foie en si grande abondance, n'est-elle pas dans ce cas? D'autre part, certains produits ne sont-ils pas le résultat des altérations, des combinaisons ou des décompositions qui doivent suivre immédiatement la mort? C'est probable, puisque, d'après Savy, Schiff, Ritter, etc., le sucre du foie ne serait que *la solution d'un problème cadavérique* et non le résultat d'un phénomène vivant. Ce qui infirmerait entièrement la théorie glycogenique de M. Bernard, loin de la confirmer comme le prétend M. Frison. L'absence complète de sucre dans le cas de Frerichs et dans le mien, tendrait à prouver qu'en effet le foie n'est pas destiné spécialement à faire du sucre, puisque les deux malade en rejetaient beaucoup pendant leur vie, sans qu'il en restât trace dans le foie après leur mort. Que serait devenu le sucre qui venait d'être formé? Dans le cas que j'ai étudié, le développement, *post mortem*, de certains principes ne paraîtra pas extraordinaire, surtout dans un organe qui n'a été extrait du cadavre que vingt-quatre heures après la mort et conservé encore longtemps avant d'être détruit.

J'insiste tout particulièrement sur ce point, qui peut expliquer certains faits que j'ai observés.

M. Frison a publié l'observation de son malade dans plusieurs Recueils. J'ai conservé à mon Mémoire le titre qu'il a donné à son travail, dans lequel il a relaté les renseignements que je lui ai fournis, sans penser à me nommer et non sans doute par suite de cette tendance de supérieur à subordonné signalée par M. le ministre de la guerre à l'Académie de médecine.

SUR LES ENCRES NOIRES

Par M. E.-H. Viedt (de Braunschweig).

(Traduit de l'allemand pour le *Moniteur scientifique* par M. Aug. Guerout.)

A. — Encres a la noix de galle

Les parties constituantes essentielles de ces encres sont les suivantes : de l'acide tannique ou un corps qui le contienne, un sel de fer et un épaississant susceptible de tenir en suspension dans le liquide le tannate de fer insoluble qui constitue la partie colorante de l'encre.

Comme produit contenant l'acide tannique, on emploie presque exclusivement les noix de galle d'Alep ou de Chine, et plus rarement le tan, le sumac, le cachou, les racines de tormentille, le bablah, le dividivi ou la gomme kino. Outre ces corps, on emploie souvent, non pas comme succédané des noix de galle, mais comme substance fortement colorante, la teinture du bois de campêche.

La solution aqueuse de tannin $C^{27}H^{22}O^{17}$ se convertit par la fermentation en acide gallique et en sucre, d'après l'équation :

$$\underbrace{C^{27}H^{22}O^{17}}_{\text{Tannin.}} + \underbrace{4H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{3(C^7H^6O^5)}_{\text{Acide gallique.}} + \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Sucre.}}$$

Sous l'influence d'un ferment que contiennent les galles d'Alep, cette fermentation se produit d'elle-même pendant l'ébullition à l'air de leur infusion. Les galles de Chine, au contraire, ne contiennent pas ce ferment; en sorte que, pour provoquer le dédoublement de leur tannin en acide gallique et en sucre, il faut ajouter à leur infusion de la levûre ou des galles d'Alep.

Des solutions concentrées de sels de protoxyde de fer donnent avec les liqueurs contenant du tannin un précipité blanc volumineux; quand les liquides sont étendus, il ne se fait pas de précipité. Les sels de peroxyde de fer donnent avec un excès de tannin un précipité noir-bleu de tannate d'oxyde de fer intermédiaire et non de peroxyde, car une partie de l'oxyde se trouve réduit. Ce tannate d'oxyde de fer intermédiaire se forme aussi par l'exposition à l'air d'un mélange de solution de tannin et de sel de protoxyde de fer, par suite de l'oxyda-

tion du protoxyde. Lorsque le tannin est en grand excès, les persels de fer eux-mêmes ne donnent pas de précipité, parce que tout l'oxyde se trouve réduit. Ce n'est qu'au bout d'un certain temps que le liquide se colore en noir-bleu; plus tard, le tannate de fer se dépose au fond du vase et laisse la liqueur surnageante d'un vert sale. Si l'on fait bouillir le mélange d'un persel de fer avec du tannin, il se dégage de l'acide carbonique, et le liquide se décolore; c'est pourquoi on ne doit jamais chauffer jusqu'à l'ébulliton de l'encre déjà faite.

L'acide gallique se comporte avec les sels de fer à peu près comme l'acide tannique. Les sels de protoxyde ne donnent lieu à aucune réaction; mais, sous l'influence de l'air, le liquide se colore d'abord en rougeâtre, puis en violet, puis en bleu foncé, et enfin il se produit un précipité noir-bleu de gallate d'oxyde intermédiaire qui tombe au fond du vase. Ce précipité se produit immédiatement avec les sels de peroxyde. Il est à remarquer que le gallate de fer se dépose beaucoup moins vite que le tannate correspondant, et que la liqueur bleu foncé, contenant encore en solution le gallate, est douée d'un grand pouvoir colorant.

La valeur des matières tannifères pour la préparation de l'encre dépend en première ligne de leur teneur en tannin utilisable. On devra donc, en général, donner la préférence à celle de ces substances qui coûte le moins cher, à proportion égale de tannin. Il faut cependant tenir compte de ce que, parmi les acides tanniques, ceux qui bleuissent les sels de fer (le tannin par exemple) donnent une encre d'une belle teinte, tandis que ceux qui verdissent les sels de fer (l'acide du sumac par exemple) donnent une encre d'un ton vert sale, à peine utilisable. D'un autre côté, un certain nombre de matières contenant des acides bleuissants ne peuvent guère être employées, parce qu'elles contiennent d'autres matières colorantes qui modifient le ton de l'encre; ainsi, les racines de tormentille (*tormentilla erecta*) renferment un pigment rouge qui donne à l'encre une teinte fauve désagréable. En mettant de côté les matières qui ne peuvent être employées par suite de ces inconvénients, on trouve que, de toutes les matières tannantes, les noix de galle sont encore les moins coûteuses. Les plus avantageuses sont les galles de Chine, qui contiennent 72 pour 100 de tannin, et valent (en Allemagne) 2 fr. 20 c. le kilogramme; viennent ensuite les gallons du Levant (*Quercus Ægylops*), les galles d'Alep, qui, avec une teneur de 60 pour 100 de tannin, se paient 2 fr. 70 c., et enfin les qualités inférieures de Morée, d'Istrie, etc. Il est donc préférable d'employer uniquement pour la fabrication de l'encre les galles de Chine. On a souvent dit que cette sorte de noix de galle ne pouvait être employée : c'est une grave erreur. Au contraire, elles sont préférables aux galles d'Alep, non-seulement par leur bon marché et leur teneur en tannin, mais encore parce qu'elles contiennent beaucoup moins de matières gélatineuses extractives et fournissent en conséquence des encres beaucoup moins sujettes à moisir. Il est vrai, comme nous l'avons déjà dit, qu'elles manquent du ferment que contiennent les galles d'Alep; mais, comme l'acide gallique n'est pas indispensable à la fabrication de l'encre, cela ne peut être considéré comme un défaut.

Pour extraire le tannin des noix de galle, on les concasse et on les mélange avec une égale quantité de paille hachée; on introduit ce mélange dans un tonneau de chêne aussi haut et étroit que possible et muni à sa partie inférieure d'un robinet, et, un peu au-dessus, d'un double fond percé de trous. On tasse bien la masse dans le tonneau, on verse dessus de l'eau chaude et on ouvre le robinet de manière que le liquide chargé de tannin coule très-lentement; on repasse plusieurs fois ce liquide sur les noix de galle pour les épuiser complétement. Dans cette opération, les fragments de noix de galle se gonflent beaucoup, et cette circonstance empêcherait le passage du liquide sans la présence des fétus de paille. Il vaut mieux employer de l'eau chaude que de l'eau bouillante, parce que cette dernière dissout une trop grande quantité de matières gélatineuses susceptibles de provoquer la moisissure. Dans une fabrication en grand, il devrait être avantageux de remplacer cet appareil d'épuisement par une série de petits diffuseurs, analogues à ceux des fabriques de sucre. Par la méthode d'épuisement, on doit arriver à obtenir un liquide contenant 5 à 6 pour 100 de tannin, ce dont on peut s'assurer par n'importe quel procédé (le plus simplement par la méthode de Fehling, par la gélatine, bien que cette méthode ne donne pas des résultats tout à fait applicables à la fabrication de l'encre, puisqu'elle ne tient pas compte de l'acide gallique qui, pour cette industrie, a une valeur à peu près égale à celle du tannin). Comme nous l'avons dit plus haut,

l'acide gallique se forme pendant le traitement par l'eau des galles d'Alep, sous l'influence de l'air; mais il se forme en si petite quantité que l'erreur commise par suite dans le procédé Fehling est insignifiante. Dans le cas des galles de Chine, cette formation d'acide gallique n'a pas lieu. Suivant le résultat de l'essai, on étend le liquide d'épuisement ou on le concentre par évaporation, de façon à l'amener au volume correspondant à 5-6 pour 100 de tannin. Il est bon, pour l'empêcher de moisir, d'ajouter 3 à 5 gouttes d'acide phénique *pur* par litre, et si l'odeur de cet acide est trop désagréable, on peut le remplacer par l'acide salicylique. Les autres antiseptiques sont soit trop chers, comme le sulfate de quinine, soit trop vénéneux, comme l'acide arsénieux, le calomel, etc.; la plupart des agents proposés pour empêcher la moisissure ne produisent aucun effet, ou bien n'agissent que lorsqu'ils sont employés en grande quantité, tels sont le vinaigre de bois, la glycérine, l'alcool, le sel marin, etc.

Comme dissolvant du tannin, l'eau est le liquide le meilleur et le moins cher; elle peut être calcaire, sans que cela nuise à l'encre. Il faut rejeter, au contraire, l'huile, que l'on employait autrefois et qui n'est d'aucune utilité, et aussi le vinaigre, qui attaque les plumes.

Pour ce qui est des sels de fer, il est aisé de voir, *à priori*, qu'il faut éviter l'emploi des persels, parce qu'ils forment un précipité qui se dépose très-vite, même dans un liquide visqueux, et donnent, par suite, une encre épaisse et granulense; cette observation s'applique principalement aux sels à acide organique et en particulier à l'acétate de sesquioxyde de fer que l'on trouve indiqué à tort dans quelques formules d'encre. Les sels de protoxyde de fer ne réagissant pas immédiatement sur le tannin, mais donnant naissance très-lentement, sous l'influence de l'air, au tannate de fer, produisent ce composé sous forme de précipité excessivement fin et fournissent une encre bien liée. Les mélanges de persels et de protosels ne sont pas à recommander, car les avantages des derniers se trouvent alors contre-balancés par les inconvénients des premiers. Le mieux est donc d'employer tout simplement un sel de protoxyde de fer; le seul dont on puisse se servir est le sulfate, car les autres sels de protoxyde sont soit insolubles, soit trop chers. L'analyse du tannate de fer extrait de l'encre montre qu'il contient pour 100 grammes de tannin $17^{gr}.8$ de fer; d'après cela, il faudrait pour 100 grammes de tannin $88^{gr}.4$ de sulfate de fer cristallisé ($FeSO^4 + 7\,H^2O$); mais comme le sulfate de fer est toujours un peu humide, il est bon d'en prendre 90 parties pour 100 de tannin, ou, ce qui revient au même, d'ajouter à chaque litre d'extrait de noix de galle autant de fois 9 grammes de vitriol vert qu'il y a de parties de tannin pour 100 dans ce liquide. Naturellement, l'encre préparée avec du sulfate de protoxyde pur se colore un peu à l'air, par oxydation; si on laisse cette oxydation aller trop loin, l'encre se dépose facilement; à part cet accident, on a une encre très-claire et ne noircissant que sur le papier. Pour éviter cette pâleur de l'encre et avoir cependant une solution sans précipité, on emploie deux moyens : le premier est une addition de décoction de campêche; le second la coloration du liquide par une matière colorante soluble dans l'eau.

Sans vouloir nous occuper ici des propriétés de la matière colorante du campêche, nous rappellerons que la décoction de ce bois, en s'oxydant à l'air, prend une teinte qui varie depuis le jaune-brun jusqu'au rouge pourpre, et qu'elle donne alors avec l'alun et les sels de fer et de cuivre des précipités violet foncé ou noirs; ces précipités se déposent d'ailleurs un peu plus lentement que le tannate de fer. Il s'ensuit que cette addition de campêche ne remédie pas au mal; comme cette décoction cependant est douée d'un grand pouvoir colorant, elle permet, si l'on a soin de conserver le liquide à l'abri de l'air, d'obtenir une encre qui ne dépose pas. Les caractères tracés avec cette encre sont d'abord bruns, puis noircissent. Dans le cas où l'on se sert de campêche, il est bon de l'employer sous forme d'extrait; ce corps contient la matière colorante à son maximum d'oxydation; en outre, il est presque complétement soluble dans l'eau, tandis que le bois de campêche cède difficilement la totalité de son principe colorant; on trouve souvent des formules indiquant en même temps que les noix de galle et le sulfate de fer le bois de campêche et le sulfate de cuivre; ces deux mélanges donnent des précipités noir-bleu; le sulfate de cuivre produit cependant avec la noix de galle une teinte brune qui nuit à la couleur de l'encre. Il est donc préférable de supprimer le sulfate de cuivre et de n'employer que du sulfate de fer, d'autant plus que ce dernier produit aussi avec le bois de campêche un composé noir. 100 parties de bon campêche remplacent 20 par-

ties de tannin ou 30 parties de galle de Chine; l'extrait de campêche a un pouvoir colorant six fois plus grand que celui du bois lui-même. Une encre à la noix de galle, additionnée de campêche, exige la même quantité de sulfate de fer que l'on aurait employée sans cette addition.

Au lieu du campêche, on emploie souvent, pour colorer ainsi provisoirement l'encre, d'autres matières colorantes solubles dans l'eau. On peut se servir à cet effet de toute substance douée d'un pouvoir colorant assez intense et qui ne soit altérée ni par le tannin ni par les sels de fer; on doit toujours cependant donner la préférence aux couleurs bleues ou noir-bleu, parce que leur teinte se rapproche le plus de celle du tannate de fer, et que cette teinte est celle qui se trouve le plus facilement masquée lorsque l'encre noircit. On n'a donc à choisir qu'entre un très-petit nombre de matières colorantes. Le bleu de Prusse, le bleu de Turnbull et le bleu de Paris sont insolubles ou le deviennent lorsqu'ils se trouvent en présence d'un excès de sels de fer, ce qui a lieu dans l'encre de noix de galle; les bleus d'aniline et les bleus de méthyle sont altérés par le tannin; l'outremer est insoluble; les bleus de cuivre donnent avec le tannin des précipités de couleur sale; il n'y a que les bleus d'indigo que l'on puisse employer. On sait que l'indigo n'est soluble en quantité notable que dans l'acide sulfurique concentré; mais la solution une fois faite peut être notablement étendue, sans que l'indigo se précipite; le carmin d'indigo se dissout aussi, bien que difficilement, dans l'eau (1 partie dans 140 parties d'eau froide). Cette espèce d'encre à l'indigo a été introduite dans le commerce par M. Leonhardi (1) sous le nom d'*encre à l'alizarine* (*alizarin tinte*), et elle a conservé ce nom, quoique n'ayant rien de commun avec l'alizarine. Le nom plus convenable d'*encre à l'izatine* n'a pas été adopté. L'encre à l'alizarine eut d'abord beaucoup de vogue, mais on reconnut bientôt qu'elle n'avait pas réellement tous les avantages qu'on lui attribuait et on cessa peu à peu de l'employer. Cependant cette encre, préparée convenablement, est une excellente encre à écrire et à copier, et on n'en peut que recommander l'emploi.

Pour préparer une bonne encre à l'alizarine, il faut employer du sulfate de fer bien pur et éviter la formation dans le liquide du tannate de fer; l'encre doit donc être parfaitement claire. On prépare d'abord un extrait liquide de noix de galle à 5 ou 6 pour 100 et une solution d'indigo de la manière indiquée dans l'article suivant (page 394) : *Fabrication du carmin d'indigo*. Dans cette dernière solution, on introduit du fer métallique (clous, tournure, etc.) en quantité correspondant à ce qu'il faut de sulfate de fer pour la quantité de solution tannique employée. Le protosulfate de fer se produit dans la solution de sulfate d'indigo, et l'on évite ainsi toute formation de sulfate de peroxyde.

Après la formation du sulfate de fer, il reste encore de l'acide sulfurique libre; on le sature presque complétement avec de la craie ou du marbre; il ne reste alors dans le liquide qu'une très-faible quantité d'acide qui s'oppose à l'influence oxydante de l'air. On décante la solution claire d'indigo et de sulfate de fer pour la séparer du dépôt de sulfate calcaire, et on la mêle à la solution de noix de galle de manière à former une encre traçant des traits vert d'eau; on ne peut obtenir une écriture d'un bleu pur, parce que la teinte jaune de l'extrait de noix de galle se combine avec le bleu pour donner du vert. L'épaississant nécessaire dans le cas des encres ordinaires à la noix de galle est sans utilité dans l'encre à l'alizarine, puisqu'elle ne contient pas de précipité.

Les avantages réels de l'encre à l'alizarine se réduisent à un très-petit nombre. Il est faux qu'elle n'attaque pas les plumes; au contraire, le léger excès d'acide qu'elle contient corrode très-notablement les plumes de fer ordinaire. On remédies à cet inconvénient en se servant de plumes cuivrées ou de plumes d'or ou de platine, dont le prix élevé est amplement compensé par leur longue durée. Il est évident que l'on peut se servir aussi de plumes en gutta-percha. L'encre à l'alizarine n'est pas non plus indélébile, puisque le tannate de fer et le sulfate d'indigo sont tous deux susceptibles d'être décolorés; cependant elle est plus difficile

(1) *Journal de Dingler*, 1856, t. CXLII, p. 141. Avant lui, Stephens et Kayser avaient cherché, mais sans y réussir, à introduire dans le commerce des encres analogues. (Voy. *Journal de Dingler*, 1856, t. CXXXIX, p. 447; et 1857, t. CXLVII, p. 76.)

à décolorer que les encres ordinaires, parce que la solution limpide pénètre dans le papier et que la formation de la matière colorante se fait dans les pores mêmes de ce papier. Dans les encres ordinaires, au contraire, le tannate de fer en suspension dans le liquide se trouve collé mécaniquement sur le papier par l'épaississant, et, grâce à la viscosité de l'encre, le pigment qui se forme après coup ne peut pénétrer profondément dans la masse du papier. L'encre à l'alizarine est d'ailleurs excellente comme encre à copier (Voyez plus loin), mais son grand avantage consiste en ce qu'elle forme une solution claire, exempte de tout dépôt, coulant bien sur la plume; elle donne en outre une écriture bien noire et qui, grâce à l'absence d'épaississant, n'a pas l'éclat désagréable des encres ordinaires. Il est complétement erroné de croire que dans les bonnes encres à l'alizarine il ne puisse et ne doive se former de dépôt; ce dépôt se produit sous l'influence de l'air aussi bien que dans les encres ordinaires à la noix de galle, et il se forme plus rapidement lorque l'indigo a été employé à l'état de solution neutre de carmin d'indigo (en se servant alors de sulfate de fer tout formé) que lorsqu'on s'est servi de sulfate d'indigo acide. Cette formation de précipité dans les encres à la noix de galle et au campêche ne peut être évitée que par l'emploi d'encriers disposés de manière à éviter le contact de l'air. Parmi ces encriers, il faut citer en première ligne les encriers siphoïdes et ceux munis d'un entonnoir de verre dans lequel il n'y a jamais que quelques gouttes d'encre. Dans les deux cas, l'air ne peut agir que sur une surface restreinte.

Il est à remarquer aussi que ces encriers diminuent l'évaporation du liquide, ce qui est un grand avantage, car on évite ainsi que l'encre ne se dessèche. Il faut bannir de son bureau ces gigantesques encriers d'administration qui rappellent involontairement le style *rococo* et les remplacer par de bons encriers en verre.

Disons encore quelques mots de l'épaississant nécessaire aux encres de noix de galle et à celles de noix de galle et de campêche. On emploie pour cela de la gomme arabique, de la gomme du Sénégal et de la dextrine. Leur valeur dépend exclusivement de la propriété qu'elles ont de donner avec l'eau des solutions visqueuses; on devra donc employer celle de ces solutions qui, à viscosité égale, revient le meilleur marché. D'après cela, la gomme du Sénégal devrait être l'épaississant le plus employé; les premières qualités de gomme arabique sont trop chères et les qualités inférieures trop impures; le sirop de dextrine est aussi cher que la gomme du Sénégal et son pouvoir épaississant est moindre. Il n'est pas pratique non plus d'employer la dextrine en poudre, parce qu'on n'en trouve dans le commerce que des qualités d'un prix assez élevé et qui, le plus souvent, ne se dissolvent pas sans résidu. Il faut rejeter complétement l'emploi du sirop de sucre, de la mélasse, du sucre et de la glycérine qui rendent l'encre trop collante et trop hygroscopique, et qui, d'un autre côté, reviennent assez cher.

On dissout la gomme du Sénégal dans deux fois son poids d'eau, on passe le liquide et on en ajoute à l'encre une quantité convenable. Il ne faut pas oublier que le seul point à atteindre est de tenir en suspension le précipité de tannate de fer. Une addition de gomme nuit toujours à la fluidité de l'encre; il faut donc limiter cette addition autant que possible. Pour des encres bien préparées, 30 grammes de gomme par litre doivent suffire; si l'on en met davantage, les caractères prennent un reflet désagréable. Pour juger de la valeur d'un épaississant, on peut se servir du viscosimètre. Cet instrument consiste en un entonnoir en verre de capacité connue et dont le tube est étiré en pointe fine. On dissout dans des volumes égaux d'eau des quantités égales des matières à essayer; on remplit successivement l'entonnoir des solutions ainsi obtenues et l'on juge de la viscosité des différents liquides par le temps qu'ils mettent à s'écouler. — La composition des différentes encres que nous venons de passer en revue peut donc se libeller ainsi qu'il suit :

	Encre ordinaire aux noix de galle.	Encre aux noix de galle et au campêche.	Encre à l'alizarine.
	—	—	—
Extrait de noix de galle à 5 pour 100.....	1 litre.	2/3 litre.	1 litre.
Sulfate de fer.....	45 grammes.	45 grammes.	»
Gomme.....	20 à 30 grammes.	20 à 30 grammes.	»
Solution d'extrait de campêche à 3 pour 100.	»	1/3 litre.	»
Fer métallique.....	»	»	9 grammes.
Indigo.....	»	»	6gr.25
Acide sulfurique.....	»	»	25 grammes.
Craie.....	»		1 gramme

Bien que ces formules puissent être considérées comme normales, elles peuvent être modifiées de bien des façons. Dans la deuxième, les proportions relatives d'extrait de noix de galle et d'extrait de campêche peuvent osciller dans des limites assez étendues, et dans la troisième, la qualité de l'indigo et le degré d'hydratation de l'acide sulfurique forcent souvent à changer la proportion des autres ingrédients.

Après avoir ainsi traité d'une façon approfondie de la préparation des encres de noix de galle; nous dirons quelques mots des innombrables recettes qui ont été proposées pour cette fabrication.

Dans des formules d'ailleurs assez rationnelles, comme celles de Booth, de Payen, de Ribeaucourt, de Hænle, de Schmidt, etc., on trouve cependant de grandes différences entre les proportions relatives de sulfate de fer et de noix de galle. Ces différences ne doivent tenir qu'aux différences dans la teneur en tannin des noix de galle. C'est pourquoi nous avons préféré rapporter la quantité de sel de fer à employer à une quantité donnée de tannin contenu dans l'extrait aqueux de noix de galle. Beaucoup d'anciennes formules remplacent l'eau par de la bière ou du vinaigre; la première, probablement dans le but d'épaissir le liquide; le second, peut-être pour empêcher les moisissures (1); dans ce but, on a préconisé aussi l'emploi du sel marin, de l'alun, de l'alcool, de la glycérine; comme nous l'avons déjà dit, ces moyens ne sont le plus souvent qu'illusoires. D'autres auteurs, Link, par exemple, prescrivent l'emploi de l'ammoniaque pour la préparation d'une *encre neutre pour les plumes d'acier.* Le terme *neutre* semble indiquer que l'ammoniaque est destinée à neutraliser l'acide libre qui pourrait attaquer les plumes; peut-être cet alcali pourrait-il empêcher l'oxydation du sel de fer; cependant cette addition d'ammoniaque n'a pas grande valeur. Lipowitz remplace à tort le protosulfate de fer par du pyrolignite de sesquioxyde de fer. Beaucoup de formules contiennent des ingrédients ridicules qui ne sont d'aucune utilité ou même peuvent nuire à l'encre : tels sont le sel ammoniac, le vert-de-gris, le sulfate de cuivre, le carmin, le carbonate de potasse, toutes sortes d'essences. On a prescrit aussi une addition de chlorate de potasse, apparemment en raison du pouvoir oxydant de ce corps; en tout cas, abstraction faite de la faute commise, cela reviendrait plus cher que d'employer directement un persel de fer. Quelques auteurs, par exemple, Hager et Perry, emploient à la fabrication de leur encre toutes les substances possibles; ce dernier ajoute à l'encre de l'essence de lavande et de citron, puis il évapore à siccité pour obtenir un extrait d'encre; il est évident que pendant cette opération les essences se volatilisent. Haldat se sert de bois de Fernambouc, qui communique à l'encre une teinte fauve.

B. — Encres au campêche

Les encres au campêche sont très-employées depuis quelques années à cause de leur bon marché et de la beauté de leur teinte; ainsi la majeure partie des encres à copier aujourd'hui en usage sont des encres au campêche.

D'après Daunenberger, on augmente notablement le pouvoir colorant du bois de campêche lorsqu'on l'étend, fraîchement effilé, en couche de 10 à 20 centimètres d'épaisseur, et qu'on l'arrose avec 60 ou 65 pour 100 de son poids d'eau chaude, en ayant soin de remuer souvent pour éviter l'échauffement. Ce traitement doit durer pendant six ou huit semaines et il augmente d'environ 16 pour 100 le pouvoir colorant du bois. En épuisant par l'eau le bois ainsi traité et évaporant la solution à siccité, on obtient l'extrait de campêche que l'on trouve dans le commerce en masses brunes, brillantes, entourées de fragments de papier et présentant une cassure conchoïde. Par suite de l'action qu'exerce l'air pendant l'évaporation, la solution de cet extrait est encore plus colorée que la décoction même du bois. Ces solutions oxydées prennent à l'air une teinte pourpre qui devient de plus en plus foncée jusqu'au noir le plus intense. Ce changement de couleur est dû en grande partie à l'ammoniaque de l'air. Les sels de fer et de cuivre produisent, en présence de l'air, dans la solution aqueuse de campêche, des précipités noirs; ceux dus au fer ont une teinte bleuâtre, tandis que ceux produits par le cuivre

(1) On emploie aujourd'hui avec succès l'acide salicylique. $^1/_2$ gramme à 1 gramme par litre suffit.

ont une teinte vert sale qui passe peu à peu au noir-bleu. L'alun colore la liqueur de campêche en rouge clair ou rouge violet, mais sans produire de précipité. L'alun de fer se comporte à peu près comme les sels de fer. Les sels de chrome donnent des précipités violets devenant noirs; l'acide chromique produit immédiatement un précipité noir foncé. Le chromate neutre de potasse, ajouté en très-petite quantité, colore en noir intense la solution de campêche, mais ne produit pas de précipité; en grande quantité, il détermine immédiatement la formation d'un précipité noir foncé.

Le bois de campêche effilé et l'extrait de campêche sont susceptibles de bien des falsifications; il est bon, par suite, d'acheter le bois en bûches et de le faire effiler. Si on se sert d'extrait, il faut faire attention à sa teneur en eau et aux substances étrangères que l'on peut y ajouter : corps insolubles, extrait de châtaignier, etc.

On peut classer les encres au campêche en quatre espèces :

1° Encres au campêche et au chrome;
2° Encres au campêche et à l'alun;
3° Encres au campêche et au fer;
4° Encres au campêche et au cuivre.

Nous ferons cependant remarquer que ces trois dernières espèces se confondent souvent l'une avec l'autre et ne peuvent être nettement distinguées.

On sait que Runge a découvert en 1848 qu'une solution assez étendue de la matière colorante du campêche, additionnée d'une très-petite quantité de chromate neutre de potasse, donne un liquide coloré en noir foncé qui reste clair, ne dépose pas et peut être employé comme encre. Parfaitement neutre aux papiers réactifs, cette encre n'attaque pas les plumes; elle est très-peu coûteuse et pénètre si bien dans le papier qu'on ne peut l'enlever par le lavage même en se servant d'une éponge; elle a, en un mot, toutes les propriétés d'une encre excellente. Par contre, elle se décompose à l'air quelquefois très-rapidement et la couleur se dépose sous forme de gros flocons noirs nageant dans un liquide incolore. Cette « gélatinisation » est un grand défaut de cette encre, surtout parce qu'on ne connaît pas les conditions qui la déterminent. Différents moyens ont été proposés pour l'empêcher de se produire. Le meilleur semble être l'addition de carbonate de soude recommandé par Bœttger: du moins nous nous servons depuis deux ans d'une encre ainsi préparée sans avoir jamais observé de décomposition; il est vrai que nous employons en même temps un encrier à entonnoir qui évite autant que possible le contact de l'air, et cette dernière condition paraît être la plus essentielle à observer.

Pour préparer cette encre, on prend 15 parties d'extrait de campêche, on les dissout dans 900 parties d'eau, on laisse déposer, on décante, on porte à l'ébullition, on dissout dans le liquide 4 parties de carbonate de soude cristallisé et on ajoute alors goutte à goutte, en agitant continuellement, une solution de 1 partie de chromate neutre de potasse dans 100 parties d'eau.

L'encre ainsi obtenue est d'un beau bleu noir; elle coule bien sur la plume et sèche facilement. L'*encre de chrome en poudre* de Platzer et l'*encre sans acide* de Poncelet sont des imitations sans valeur de l'encre originale de Runge. Nous parlerons plus loin des encres à copier de Stark et de Bœttger. Une *encre noire-bleue,* obtenue au moyen de décoction de bois de campêche et d'alun de chrome, n'est pas à recommander; les caractères tracés avec cette encre sont gris et d'une teinte peu foncée.

Les décoctions de campêche, additionnées d'alun seulement (abstraction faite de la gomme et de la glycérine que l'on ajoute pour obtenir les encres à copier), donnent une encre rougeâtre ou violette qui ne noircit que lentement et ne devient jamais noir foncé, et cela est particulier surtout aux encres préparées avec le bois et non avec l'extrait. En outre, ces encres reviennent assez cher, parce que, pour obtenir une teinte suffisamment foncée, on est obligé d'employer des décoctions ou des solutions d'extrait très concentrées. Il en est autrement lorsque, outre l'alun, on ajoute à la solution de campêche un sel métallique. Comme nous l'avons indiqué plus haut, l'alun colore en rouge pourpre la décoction de campêche ou la solution d'extrait, tandis que les sels métalliques produisent dans la solution *oxydée* de la

matière colorante des précipités noirs ou noirs-bleus. Ces encres au campêche sont, sous certains rapports, analogues aux encres dites *à l'alizarine*. Dans le cas présent, l'encre est colorée provisoirement par la teinte, exempte de précipité, que détermine l'alun; cette encre donne aux caractères une teinte qui varie, suivant le degré d'oxydaton de la matière colorante, depuis le rouge-brun clair jusqu'au rouge pourpre. Sous l'influence de l'air, que l'on ne doit laisser agir que lorsque l'encre a été déposée sur le papier, il se produit entre les sels métalliques et la matière colorante une réaction qui détermine la formation d'un précipité noir ou noir-bleu. Pour paralyser autant que possible l'action de l'air et obtenir une encre exempte de précipité, on ajoute au liquide, comme dans le cas des encres d'alizarine, une trace d'acide sulfurique destinée à dissoudre le précipité qui pourrait se produire.

Cette acidité de l'encre présente les inconvénients que nous avons déjà signalés. Elle attaque les plumes toutes les fois qu'elles ne sont pas en or, en platine ou en gutta-percha. Avec les encres au campêche, dans la composition desquelles entre un sel de cuivre, on ne peut déjà se servir de plumes d'acier, parce que, dans ce cas, elles se recouvrent d'un dépôt de cuivre et enlèvent ainsi à l'encre son pouvoir colorant. Dans le cas où ces encres ne doivent pas être employées comme encres à copier, il est inutile d'y ajouter un épaississant tel que la gomme ou la glycérine.

Il est toujours préférable de n'employer que du sulfate de cuivre; les caractères ont alors une teinte noir-bleu qui se distingue avec avantage de la couleur gris-noir des traits tracés avec une encre contenant du sulfate de fer. Nous ne recommanderons pas non plus d'employer en même temps les deux sulfates de cuivre et de fer. Voici d'ailleurs la formule que nous considérons comme normale pour les encres au campêche :

On dissout 20 kilogrammes d'extrait de campêche de bonne qualité dans 200 litres d'eau, on clarifie en laissant déposer et on décante le liquide jaune brun, ainsi obtenu. D'autre part, on dissout 10 kilogrammes d'alun ammoniacal dans 20 litres d'eau bouillante, on mélange les deux dissolutions et on ajoute, en remuant bien, 200 grammes d'acide sulfurique, et enfin une solution de $1^k.5$ de sulfate de cuivre dans 20 litres d'eau. Pour développer la coloration provisoire, on laisse l'encre exposée pendant quelques jours à l'air libre, et on l'introduit ensuite dans des flacons bien bouchés. Dans un vase de verre, cette encre a une belle couleur rouge pourpre ou bleu violet; elle coule très-bien sur la plume. Lorsqu'on se sert d'une plume neuve, les traits sont d'abord d'un rouge jaunâtre, puis le précipité qui se forme par oxydation couvre bientôt cette teinte, et les caractères prennent une couleur noire très-agréable à l'œil; avec des plumes ayant déjà servi, l'écriture est presque noire dès l'abord.

Cette encre et d'autres analogues se rencontrent souvent dans le commerce sous des noms pompeux, tels que : *Encre violette de Chemnitz pour écrire et copier. L'encre à copier superfine* de Bœttger a aussi une composition analogue : 10 kilogrammes d'alun, 20 kilogrammes de sulfate de cuivre, 40 kilogrammes d'extrait de campêche, 480 litres d'eau. La proportion d'alun indiquée dans cette formule est trop faible, et c'est pourquoi, lorsque l'on vient d'écrire avec cette encre, les caractères sont très-pâles. En outre, comme elle ne contient pas d'acide, il s'y forme rapidement un dépôt. L'encre de Normandy *King of Purples* n'est pas à recommander, il en est de même de l'*encre bleue rouennaise*. L'encre de Normandy, connue sous le nom de *Tafeltinte*, qui, outre l'extrait de campêche, contient du vert de gris, du sulfate de fer, de l'alun, de la gomme et de l'indigo, ne vaut pas, à égalité de prix, l'encre normale indiquée plus haut. Il ne nous reste plus qu'à parler de l'encre de Reinige, qui remplace l'acide sulfurique par l'acide oxalique. Cette encre est assez noire, mais elle est chère et dépose facilement. Reinige substitue à l'alun le carbonate de soude, qui produit également une coloration rouge pourpre, mais ce sel se trouve converti par l'acide oxalique en oxalate de soude, et il ne peut exercer son action.

Les encres dont nous venons de parler ont toujours d'abord une teinte assez mate; pour obvier à cet inconvénient, quelques chimistes et particulièrement Stark et Bœttger ont essayé de préparer une encre au campêche, qui donnât de suite des traits noirs en mélangeant une encre de chrome à une encre de campêche au fer ou au cuivre. En parlant des encres de chrome, nous avons dit qu'elles donnent de suite des caractères noirs dont la teinte ne

devient pas ensuite plus foncée; ces encres n'ont, par suite, jamais le ton d'un si beau noir velouté que présentent les encres de campêche au cuivre. Mais si l'on mélange une encre de campêche au cuivre avec une encre de chrome, cette dernière produit la coloration provisoire, et la première, en noircissant à l'air, donne aux caractères l'intensité de coloration qui leur manquait. L'auteur n'a jamais remarqué que la couleur de cette encre se précipitât. On comprendra facilement qu'il faut la préserver du contact de l'air.

D'après une analyse d'Ott, l'encre à copier de Stark se prépare de la manière suivante : on dissout dans 1000 parties d'eau bouillante 250 parties d'extrait de campêche, 100 parties d'alun, 17 parties de sulfate de fer, autant de sulfate de cuivre et 50 parties de sucre, on passe le liquide et on ajoute une solution contenant 16 parties de chromate neutre de potasse, 100 parties de glycérine et 200 parties de sulfate d'indigo. On obtient ce dernier en dissolvant 2.5 parties d'indigo dans 50 parties d'acide sulfurique et étendant de 200 parties d'eau. Il y a beaucoup à redire à cette formule. Cette encre contient, pour 1500 parties de liquide, 250 parties de matière extractive; si l'on tient compte de ce qu'est une encre à copier et de ce que, par conséquent, elle doit avoir un pouvoir colorant plus grand que celui d'une encre ordinaire, on voit qu'elle serait encore assez intense si elle contenait moitié plus d'eau. En outre, la quantité de sels de fer et de cuivre qu'elle contient devrait être trois fois plus grande pour être en rapport avec la proportion d'extrait de campêche. D'un autre côté, le sucre pourrait être avantageusement remplacé par la gomme du Ségégal. Somme toute, cependant, cette encre donne des caractères qui sont d'abord brun foncé et deviennent ensuite très-noirs, et elle peut fournir plusieurs copies parfaitement nettes.

Une autre formule analogue a été publiée par Bœttger, en 1859 : on dissout dans 250 grammes d'eau 30 grammes d'extrait de campêche et 8 grammes de carbonate de soude cristallisé, on ajoute à la solution 30 grammes de glycérine d'une densité de 1.25, puis 1 gramme de chromate jaune de potasse dissous dans quelques centimètres cubes d'eau et 8 grammes de gomme arabique en poudre réduits en pâte avec un peu d'eau. Cette encre est excellente à tous les points de vue, y compris l'addition de glycérine. Elle n'attaque nullement les plumes, elle ne moisit pas et est très-noire. Si on ne veut pas l'employer comme encre à copier, on prend 30 grammes d'extrait de campêche pour 300 à 400 centimètres cubes d'eau, et on laisse de côte la gomme et la glycérine. Il est bon d'ajouter aux substances indiquées 1 gramme de sulfate de cuivre, ce qui rend l'encre encore plus noire.

En général, ces encres de campêche sont très-bonnes comme encres à écrire, car elles sont peu coûteuses et ont en outre une grande beauté et une grande intensité de teinte.

C. — Encres noires a l'aniline

Comme on le sait, le noir d'aniline proprement dit est insoluble dans presque tous les réactifs; on est donc obligé pour l'employer comme encre, de le fixer sur le papier à l'état de poudre très-fine, ou bien de le produire sur le papier lui-même par la réaction des sels de cuivre sur le chlorhydrate d'aniline. On obtient alors une couleur d'un noir foncé complétement indestructible. Mais le mélange de chlorhydrate d'aniline et de sels de cuivre s'altère rapidement à l'air; il verdit d'abord, puis laisse déposer un précipité noir. Aussi ne peut-il être utilisé pratiquement comme encre; dans ces derniers temps, cependant, on a préparé des couleurs d'anilime méthylées solubles d'une nuance bleue tirant tellement sur le noir, que l'on a pu les appliquer à la fabrication des encres noires.

Une de ces matières colorantes est connue dans le commerce sous le nom de *nigrosine soluble*; elle se dissout dans l'eau presque sans résidu, et une solution à 1/80 de cette substance peut servir d'encre sans que l'on ait besoin d'y ajouter un épaississant. L'encre ainsi obtenue est d'un bleu noir pourpre à l'état liquide; sur le papier elle devient immédiatement noir foncé, mais sa teinte n'augmente pas en intensité. Elle coule bien sur la plume, ne moisit pas, et lorsqu'elle s'est desséchée, on peut lui rendre immédiatement ses propriétés en y ajoutant de l'eau. Elle n'est pas tout à fait aussi noire que les encres à la noix de galle, mais elle présente un ton velouté agréable. Bien que préparée avec un sel soluble, une fois sèche, elle ne s'efface pas par le lavage et ne disparaît que très-difficilement lorsqu'on essaie

de l'enlever encore humide, à moins qu'on ne l'ait faite trop concentrée. Dans ce cas, la matière colorante ne pénètre pas bien dans les fibres du papier, et reste légèrement adhérente à sa surface. On obvie immédiatement à cet inconvénient par une addition d'eau. Les caractères tracés avec cette encre bleuissent par les acides, mais ne sont pas détruits. Grâce à la parfaite neutralité de l'encre de nigrosine, elle n'attaque pas les plumes, et celles-ci ne se trouvent mises hors de service que par un usage prolongé.

Après cette encre, qui, croyons-nous, n'est pas encore connue, vient l'encre d'induline de MM. Coupier et Collin, préparée en dissolvant l'induline dans 50 parties d'eau. Les inventeurs ont brigué le prix offert par la Société d'encouragement de Paris pour une nouvelle encre indélébile. Bien qu'ils ne l'aient pas obtenu, les bonnes qualités de leur encre, spécialement pour les écoles, leur ont fait décerner une gratification de 500 francs. Nous n'avons pu nous procurer d'échantillon d'induline, mais nous croyons que l'encre d'induline est identique avec l'encre de nigrosine. Si la matière colorante de ces deux encres n'est pas la même, elles présentent, du moins, les mêmes propriétés.

D. — Encres a copier

Toutes les encres dont nous avons parlé jusqu'à présent peuvent être divisées en deux classes : celles qui noircissent après avoir été déposées sur le papier, et celles qui ne noircissent pas. Les premières (encres de chrome, d'induline et de nigrosine) contiennent la matière colorante à l'état soluble; les caractères tracés avec ces encres pénètrent dans les pores du papier, l'eau s'évapore, et la matière colorante se trouve ainsi incorporée dans la pate du papier. Si l'on place sur une page écrite avec ces encres une feuille de papier humide et que l'on soumette le tout à une pression convenable, la matière colorante est tout d'abord dissoute en partie dans l'eau, puis la solution se répand par diffusion dans la feuille de papier humide, de sorte que si l'on maintient assez longtemps la pression, environ la moitié de la matière colorante contenue dans les caractères passe sur la feuille humide. On comprend que cette opération diminue l'intensité de l'écriture; et elle demande en outre un temps assez long et une forte pression. Pour obvier à ces inconvénients et surtout pour avoir après la copie des caractères assez colorés, il faut d'abord augmenter du double la proportion de matière colorante contenue dans l'encre. Maintenant comme le papier n'absorbe qu'une certaine quantité du principe colorant de l'encre, l'excès restera à la surface et pourra après dessiccation s'effacer facilement. C'est pourquoi il est nécessaire, lorsque ces encres doivent être employées comme encres à copier, de leur ajouter une matière collante destinée à fixer sur le papier l'excès de principe colorant; la matière collante employée doit nécessairement être soluble dans l'eau; ce sera par exemple de la gomme arabique. Cette addition a cependant l'inconvénient d'empêcher l'encre de pénétrer aussi bien dans les pores du papier; l'encre reste alors à la surface du papier et, sous l'influence de la moindre humidité, elle se brouille et donne des copies peu nettes. Avec les encres de chrome, on ne peut employer la gomme arabique, parce que les composés chromés la rendent insoluble. Les encres dont le principe colorant est soluble sont donc peu propres à servir d'encres à copier.

Il en est autrement de celles qui noircissent après avoir été déposées sur le papier, c'est-à-dire des encres à la noix de galle, des encres dites d'alizarine et des encres au campêche. Toutes les trois ont une propriété caractéristique commune: la couleur de l'encre, au moment où on l'emploie, est plus ou moins provisoire; ce n'est que par l'action oxydante de l'air que se forme, à l'aide des éléments solubles de l'encre, la coloration noire définitive des caractères.

Dans le cas des encres à la noix de galle, la coloration provisoire est produite par un peu de tannate de fer tenu en suspension dans le liquide, et la coloration définitive par la combinaison, au contact de l'air, du tannin et du sel de protoxyde de fer. Au microscope, on reconnaît dans l'écriture, immédiatement après la dessiccation, c'est-à-dire avant l'oxydation, des cristaux de sulfate de fer et des écailles d'acide tannique. Une fois l'oxydation terminée, l'écriture ne peut plus être copiée, car elle ne contient alors que du tannate de fer insoluble.

Il en est à peu près de même des encres d'alizarine; cependant, chez celles-ci, la coloration provisoire est produite par l'indigo, qui reste toujours soluble dans l'eau; cette encre donnera donc, même après complète oxydation, une copie en bleu faible, mais cette copie ne noircira pas ensuite.

Dans les encres au campêche, la coloration provisoire est produite, soit par de l'alun, soit par du chromate de potasse; dans le premier cas, l'encre copie d'abord en rougeâtre, dans le second en gris, et la copie ne devient noire qu'après l'oxydation de la matière colorante. Une fois cette oxydation terminée, la coloration provisoire peut seule se transmettre au papier humide, et il n'est plus possible d'obtenir une copie noire.

D'après ce que nous avons dit jusqu'ici, on voit que dans une encre à copier il faut surtout chercher à retarder l'oxydation des composés solubles de l'encre qui, par leur réaction au contact de l'air, donnent ensuite un précipité noir. En supposant d'abord que l'on évite autant que possible l'influence de l'air par l'emploi d'encriers convenables, on arrive à retarder l'oxydation en ajoutant à l'encre des substances solubles qui, en séchant, l'enveloppent pour ainsi dire dans une sorte de vernis imperméable à l'air. Parmi ces substances, il faut citer en première ligne la gomme du Sénégal et la gomme arabique. La dextrine et le sucre remplissent aussi le but, mais à un moindre degré; le sucre a l'inconvénient d'être toujours un peu collant après dessiccation. L'emploi de la mélasse n'est pas pratique, parce qu'elle contient beaucoup de sels hygroscopiques qui empêchent l'écriture de sécher complétement. C'est pourquoi on doit rejeter les formules analogues à celle brevetée par Délidon, de Saint-Gilles (Vendée) (1). Pour les encres à copier, la gomme du Sénégal est préférable à tous les autres épaississants; il suffit d'ajouter de 30 à 50 grammes de gomme par litre d'encre.

Le vernis gommeux qui enveloppe les caractères se ramollit au contact du papier mouillé, mais ce ramollissement est très-lent, ce qui rend l'opération de la copie longue et tédieuse. Nous ne savons pas jusqu'à quel point la gomme est altérée, en séchant, par l'oxygène de l'air, mais il est certain qu'elle est altérée. Pour obvier à cette difficulté de dissolution et accélérer l'opération, on se sert avec succès de la glycérine. On sait que ce liquide a la propriété de ne jamais se dessécher. Si on ajoute à l'encre déjà additionnée de gomme de la glycérine en proportion correspondant à 40 ou 50 pour 100 de la quantité de gomme employée, l'encre se dessèche plus lentement, mais elle est bientôt assez sèche pour n'être plus collante. Au contact de la feuille de papier mouillé, elle se ramollit pourtant immédiatement, de sorte que la copie peut être faite en un temps très-court. Il faut se garder surtout d'ajouter trop de glycérine, parce qu'alors l'écriture ne sèche plus et reste collante. Nous ferons remarquer que l'addition de glycérine ne diminue en rien l'imperméabilité du vernis gommeux. Dans la plupart des formules, la proportion de glycérine indiquée est trop forte; c'est ainsi que Bœttger prend pour son encre à copier, d'ailleurs excellente (voir plus haut), 120 grammes de glycérine par litre, ce qui rend les caractères collants même après dessiccation. En ramenant la proportion de glycérine à 20 grammes par litre, cette encre est des meilleures.

Nous considérons comme un non-sens les encres *à copier à sec*, c'est-à-dire les encres auxquelles on a ajouté tant de glycérine qu'elles ne sèchent jamais, et par conséquent copient sans avoir besoin d'être mouillées. Il est évident que ces encres non-seulement se transportent sur le papier à copier, mais encore souillent les livres de commerce et autres. C'est à ces encres que se rattache celle d'Henny, qui prescrit d'employer une partie de glycérine pour trois parties de bonne encre.

La préparation des encres à copier est la même que celle des encres dont nous avons parlé plus haut; cependant, il ne faut employer que 60 à 70 pour 100 des quantités d'eau indiquées,

---

(1) On fait bouillir 10 grammes de noix de galle, 100 grammes de sulfate de fer, 300 grammes de campêche effilé avec 1 litre $^1/_2$ d'eau, et on réduit à 1 litre; on décante et on ajoute 250 grammes de mélasse, 15 grammes de gomme et 50 grammes d'alcool, dans lesquels on a dissous 5 grammes d'essence; on laisse déposer et on filtre à travers un tissu grossier. Si on veut obtenir des encres d'une autre couleur, on remplace la noix de galle par les substances convenables. Cette encre ne sèche qu'au bout de vingt minutes, on peut donc copier sans mouiller et même faire plusieurs copies avec le même original.

parce que ces encres devant céder une partie de leur matière colorante, se trouveraient trop affaiblies si elles n'en contenaient plus que les encres ordinaires. En prenant cette précaution, on peut, par une addition convenable de gomme et de glycérine, transformer en encre à copier toutes les encres qui noircissent sur le papier et principalement les encres d'alizarine et celles au campêche.

E. — Encres en poudre et en tablettes

Il est très-commode, en voyage, d'avoir à l'état sec les éléments nécessaires pour préparer immédiatement une bonne encre; on évite ainsi les accidents qui peuvent résulter du bris d'un encrier. On trouve dans les anciens journaux une quantité de formules de ces encres en poudre. Ce sont la plupart du temps les éléments d'une encre à la noix de galle réduits en poudre fine et qu'on n'a plus qu'à dissoudre dans l'eau froide; on comprend cependant qu'une pareille encre soit très-pâle et très-mauvaise.

D'autres recommandent d'évaporer à sec une bonne encre, de pulvériser le résidu et de le délayer ensuite dans l'eau. Comme, dans ce cas, la presque totalité de la matière colorante devient insoluble, on n'a qu'un précipité en suspension dans l'eau. C'est ce qui a lieu avec les tablettes d'encre d'alizarine de Léonhardi.

La meilleure poudre d'encre que l'on puisse employer est la nigrosine indiquée plus haut; cette substance se dissout avec la plus grande facilité dans 80 parties d'eau, et donne immédiatement des caractères parfaitement noirs.

SUR LA FABRICATION DU CARMIN D'INDIGO

Par M. Max Rœsler.

Lorsque nous commençâmes, il y a un certain nombre d'années, à nous occuper de la préparation du carmin d'indigo, nous cherchâmes en vain des détails sur cette fabrication. C'est ce qui nous a engagé à décrire d'une façon circonstanciée, et en nous attachant surtout à indiquer les tours de main, le procédé que nous avons été conduit à imaginer et que nous avons depuis lors employé avec succès.

Le carmin d'indigo (sulfindigotate de soude ou de potasse) se prépare, comme on le sait, en traitant l'indigo par l'acide sulfurique; on ajoute ensuite un alcali à la solution, puis on précipite le composé formé et l'on recueille enfin le précipité. Ce procédé comprend donc les opérations suivantes : *pulvérisation* et *lavage* de l'indigo, *précipitation* et *filtration* du carmin, et enfin *lavage* et *compression* de ce dernier, afin de le purifier et de lui donner la forme sous laquelle il est connu dans le commerce.

Avant de décrire ces différentes opérations, nous dirons quelques mots de l'indigo lui-même.

On a souvent agité la question de savoir si, dans la préparation du carmin, il est préférable d'employer des indigos de bonne ou de mauvaise qualité. Il est évident que, seule, la teneur des indigos du commerce en indigo pur doit avoir de l'influence sur le rendement en carmin. Si donc le prix des différentes qualités d'indigo était en rapport avec la proportion d'indigo qu'ils contiennent, il serait à peu près indifférent d'employer de l'indigo de telle ou telle provenance; mais, en premier lieu, il n'en est pas toujours ainsi, et, d'autre part, la présence d'une certaine quantité d'impuretés dans la matière première, en rendant plus difficile et plus longue la préparation du carmin, en augmente le prix de revient. Il résulte de là qu'il n'y a aucun avantage à employer des indigos de qualité inférieure. On doit toujours donner la préférence aux meilleures sortes de Bengale ou de Java. En se servant de qualités inférieures de Bengale ou de Guatemala, on s'expose à une grande perte de temps, parce que l'on est alors obligé de laisser déposer et de filtrer ensuite la solution sulfurique. Les caractères d'un indigo de bonne qualité sont connus; on doit surtout s'attacher à le choisir

léger, poreux et de couleur claire. Il est toujours avantageux d'acheter l'indigo par caisses entières, telles qu'elles arrivent des pays producteurs, et de se renseigner sur la valeur du produit par l'analyse d'un échantillon moyen. Pour cette analyse, la méthode de Mohr est à la fois la plus rapide et la plus sûre.

Prêt à être livré au commerce, le carmin d'indigo doit former une pâte homogène d'une couleur rouge cuivré; étendu sur une plaque de verre et vu par transparence, il doit être d'un bleu pur, tirant un peu sur le violet; il doit, en outre, être parfaitement homogène et ne pas présenter de grains. Comme titre moyen, 1 gramme de carmin d'indigo doit correspondre à 5 ou 5.5 centimètres cubes d'une solution de permanganate de potasse, dont 55 centimètres cubes sont décolorés par 10 centimètres cubes d'acide oxalique normal.

Nous allons nous occuper maintenant des différentes opérations du procédé.

Pulvérisation de l'indigo. — Il existe pour cette opération bien des dispositions, et plusieurs sont peut-être plus pratiques que celle que nous allons décrire; mais nous ne la donnons que comme exemple.

On prend au maximum 5 kilogrammes d'indigo à la fois et on les introduit, avec trois boulets en fer de 3 kilogrammes chacun, dans un tambour en bois complétement fermé. Comme ce tambour laisse toujours passer par ses joints une certaine quantité de poudre d'indigo, il est placé dans une grande caisse susceptible d'être fermée et dans laquelle il tourne autour de son axe au moyen d'une manivelle. Cet axe ne coïncide pas avec l'axe de figure du tambour, de sorte qu'il en résulte un mouvement excentrique. Au bout de trois heures, l'indigo est en poudre assez fine pour pouvoir être enlevé et passé au tamis. Ce tamis est formé par un prisme de bois creux, sur les faces longitudinales duquel est tendue une gaze de soie fine; une gaze de cent fils par pouce carré suffit parfaitement. Le tamis est placé aussi dans une caisse bien fermée, dans laquelle on le fait tourner rapidement autour de son axe au moyen d'une manivelle extérieure. Au bout d'un quart d'heure, toute la poudre d'indigo se trouve dans la caisse. On enlève alors les morceaux restés dans le tamis et on les ajoute à une nouvelle quantité d'indigo à pulvériser. La poudre est alors desséchée; pour cela, on la met dans de grandes capsules plates que l'on place dans une sorte de four chauffé à 60 ou 70 degrés au moyen de la chaleur perdue d'un foyer. Cette dessiccation est nécessaire, parce que, si l'on versait l'acide sulfurique sur l'indigo humide, il se produirait un échauffement trop grand.

Dissolution. — L'indigo une fois sec, on le laisse refroidir et on le pèse en portions de poids déterminé pour en opérer la dissolution. On ne saurait apporter trop de soin à cette opération si l'on veut obtenir de bons résultats. Nous avons été amené à ne traiter l'indigo que par petites quantités à la fois. De cette façon, la manipulation est plus facile, et, en cas d'accident, la perte est moins grande. On s'est demandé souvent s'il vaut mieux verser l'acide sulfurique sur l'indigo ou introduire l'indigo dans l'acide sulfurique; la dernière de ces deux manières de procéder est la plus souvent employée, et l'on opère en général sur une proportion assez forte d'indigo. Cependant l'expérience nous a démontré que, de cette façon, le mélange s'échauffe davantage, qu'il se dégage de l'acide sulfureux et que la dissolution s'opère d'une façon moins complète ou du moins plus lente que quand on suit la marche inverse. On n'est pas d'accord non plus sur la question de savoir si l'on doit employer pour la dissolution de l'acide sulfurique anglais, ou de l'acide fumant, ou un mélange des deux. En tous cas, l'on doit toujours s'assurer que l'acide ne contient pas d'acide azotique (l'acide fumant des fabriques de Bohême en contient le plus souvent); une légère addition de sulfate d'ammoniaque pare aux inconvénients qui résulteraient de la présence d'une quantité, même très-faible, d'acide azotique. L'emploi de l'acide sulfurique anglais seul ne nous a pas donné de résultats satisfaisants; nous avons alors essayé un mélange des deux acides, et les résultats ont été d'autant meilleurs que le liquide contenait plus d'acide fumant. Cependant nous avons renoncé à l'emploi de ce dernier, seul, et nous nous servons actuellement d'un mélange de $2^k.250$ d'acide fumant pour $0^k.500$ d'acide à 66° Baumé. Ce mélange marque environ 68 degrés. Nous devons faire remarquer que, abstraction faite du rendement, moins l'acide

est fort, plus le carmin obtenu est violet, lorsqu'on le regarde par transparence sur une plaque de verre.

On pèse donc dans une capsule à fond plat de 6 pouces de hauteur, de 12 pouces de diamètre supérieur et de 6 pouces de diamètre inférieur, 500 grammes d'indigo pulvérisé sec, et on maintient ce vase dans un bain d'eau froide, de façon à modérer l'échauffement produit par l'addition de l'acide.

On divise en deux portions égales le mélange de $2^k.250$ d'acide fumant avec $0^k.500$ d'acide anglais, et on verse rapidement la première portion sur l'indigo en faisant couler le liquide le long du vase; on agite avec une grosse tige de verre, d'abord lentement, puis, de plus en plus vite, de façon à incorporer peu à peu tout l'indigo à l'acide et en ayant soin qu'il ne se forme pas de grumeaux. On ne peut guère mieux comparer cette opération qu'à ce que font les cuisinières lorsque, pour préparer certains mets, elles placent de la farine dans un plat, pratiquent un creux au milieu de cette farine, y versent un mélange de lait et de blancs d'œufs, et incorporent peu à peu la farine dans le liquide. Autant il peut paraître puéril de s'étendre si longuement sur une semblable opération, autant il est important que l'ouvrier acquière une grande habileté à l'exécuter, car le rendement final dépend de la précision avec laquelle a été fait le mélange. On continue à agiter, sans s'arrêter, pendant une demi-heure. L'indigo et l'acide forment alors une pâte homogène presque noire et filante. A ce moment, on ajoute la seconde portion du liquide, et on agite plus lentement que la première fois et sans que le mouvement ait besoin d'être aussi continu. C'est un mauvais signe quand, pendant la première partie de l'opération, la masse mousse beaucoup et dégage une grande quantité d'acide sulfureux; c'est, au contraire, un bon signe lorsque la solution, terminée et abandonnée à elle-même, se recouvre d'une épaisse couche de petites bulles et devient de plus en plus visqueuse. Nous admettrons volontiers que ce mode de solution est long et tédieux; car, en opérant ainsi, un ouvrier ne peut guère traiter par jour plus de 5 kilogrammes d'indigo. Mais l'indigo n'est pas encore complétement dissous; on s'en convaincrait aisément par le résidu abondant que l'on obtiendrait si on voulait continuer immédiatement la préparation du carmin. Aussi doit-on inscrire sur les capsules la date de la solution, et, après les avoir couvertes, les conserver dans un endroit chaud et à l'abri de la poussière.

Au bout de huit jours, on agite fréquemment le liquide, et, vers la fin de l'opération, on chauffe légèrement sur la plaque d'un fourneau. Au bout de quatorze jours, la solution est terminée; la masse est devenue fort épaisse, et à sa surface se trouve une couche de liquide moins dense. Il est toujours avantageux d'abandonner ainsi le mélange à lui-même pendant le plus de temps possible.

Précipitation. — On agite encore une fois à une douce chaleur le contenu des capsules et on en vide cinq dans un bac élevé. Chaque bac contient donc $2^k.5$ d'indigo et $13^k.750$ d'acide. Pour chaque kilogramme d'indigo, on ajoute 50 kilogrammes d'eau pure et froide, et on verse peu à peu dans le bac une solution saturée de sel marin (soit à 23° Baumé ou d'une densité de 1.17) jusqu'à ce que toute la matière colorante soit précipitée. Pour 1 kilogramme d'indigo, il faut environ 10 kilogrammes de sel marin. Précédemment nous précipitions avec une solution de soude caustique, mais cela revenait plus cher, et il se produisait une mousse gênante. Plus tard, nous avons reconnu que le sel marin, tout en étant moins coûteux, était d'un emploi plus commode. D'un autre côté, comme le liquide contient alors de l'acide chlorhydrique qui altère très-rapidement les tissus, nous avons dû modifier les appareils de filtration. Nous nous servons de sel à bas prix employé en général pour l'industrie ou pour le bétail, et, au moyen d'une disposition très-simple, nous en avons toujours à notre disposition une dissolution claire saturée. Nous y arrivons au moyen d'un tonneau élevé, placé debout et tenu constamment plein d'eau. A la partie supérieure de ce tonneau est suspendu un grand filtre en feutre que l'on maintient toujours rempli de sel. Ce filtre doit être nettoyé de temps en temps. De cette manière, on peut toujours avoir une solution assez uniformément concentrée. Pour reconnaître rapidement si la précipitation du carmin est complète, on a recours au procédé suivant :

On fait tomber sur du papier à filtre une goutte du liquide; si les bords de la tache sont

incolores, ou du moins s'ils ne sont plus bleuâtres, on peut être sûr que l'opération est terminée et que l'on peut filtrer.

Filtration. — Cette première filtration doit être faite de préférence dans un filtre en forme de caisse. Ce filtre est composé d'une caisse munie d'un double fond percé de trous nombreux. L'espace entre les deux fonds se vide au moyen de petits conduits placés obliquement; dans cette caisse on place un tissu à filtrer, de façon qu'il repose sur le double fond et que ses coins passent par-dessus les bords de la caisse. On commence par mouiller ce tissu, et on verse dessus le liquide et le précipité résultant de l'opération précédente, puis on laisse égoutter en ayant soin de reverser plusieurs fois dans le filtre les portions qui passent les premières, jusqu'à ce que le tissu ne laisse plus passer de précipité. La liqueur filtrée est vert noirâtre; 10 centimètres cubes de ce liquide doivent correspondre au maximum à 0.3 ou 0.5 centimètres cubes de la solution de permanganate de potasse indiquée plus haut.

Si l'on faisait la précipitation par la soude, il faudrait, en tout cas, recueillir le liquide filtré dans de grands bassins en briques, le laisser évaporer à l'air et le faire cristalliser. Si, au lieu du sel marin, on emploie le chlorure de potassium, on obtient du sulfindigotate de potasse; mais ce produit est peu employé à cause de sa très-faible solubilité, bien que, grâce au poids atomique élevé du potassium, il soit très-avantageux pour le vendeur.

Une fois que tout le liquide s'est écoulé, on enlève le précipité dans la toile et on le soumet à une légère pression entre des planches chargées de pieux. Dans bien des cas, le carmin ainsi préparé est suffisamment pur, et on le trouve dans le commerce sous le nom d'*extrait d'indigo;* il sert à la production des teintes vertes les moins brillantes. Pour obtenir un produit pur et beau, il faut soumettre le précipité à des lavages répétés.

Lavage (1). — Le précipité retiré d'un filtre (correspondant, par suite, à $2^k.500$ d'indigo) est placé dans un bac analogue à ceux décrits plus haut, et on verse dessus 50 litres d'eau bouillante pour chaque kilogramme d'indigo; on agite avec une grande spatule en bois et on ajoute $2^k.500$ d'acide anglais; si le liquide acide ne suffit pas à redissoudre tout le précipité, il est toujours en quantité suffisante pour l'amener à un état de très-grande division, et, d'autre part, pour faire passer en solution toutes les impuretés solubles qui, à une deuxième précipitation, restent dans le liquide. Cette deuxième précipitation s'effectue au moyen d'une solution concentrée de 2^k500 de carbonate de soude à 90 pour chaque kilogramme d'indigo et d'une solution concentrée de sel marin correspondant à un poids de chlorure de potassium égal à celui du carbonate de soude. Après avoir ajouté ces liquides à la solution d'indigo, on mélange bien le tout, on laisse refroidir, et on verse le liquide et son précipité sur des filtres. Dans ce cas, pour opérer plus vite, on se sert de filtres formés de tissus de laine de 4 mètres carrés, fixés à des cadres de grandeur correspondante et disposés les uns au-dessus des autres sur une sorte d'échafaudage. Des gouttières en bois recueillent les liquides filtrés. Dans ce cas encore, il faut avoir soin de faire passer plusieurs fois sur le filtre les premières portions. Le liquide filtré est vert sale; 10 centimètres cubes de cette liqueur ne doivent pas correspondre à plus de 0.2 ou 0.3 centimètres cubes de solution de permanganate de potasse.

On agite souvent le contenu des filtres avec des spatules en bois; au bout de deux jours, ils sont complétement égouttés. On soumet la matière colorante à un second traitement semblable au précédent, à l'exception du cas où le liquide filtré de l'opération précédente présente une teinte bleu clair. Aussitôt que ce point est atteint, on peut considérer le carmin comme parfaitement pur et propre à être exprimé. Dans la plupart des cas, pour obtenir un produit bien brillant, il est bon de faire encore une dernière opération. Dans ce but, on vide de nouveau les filtres dans le bac et on verse sur le produit, pour chaque kilogramme d'indigo, 30 litres d'eau bouillante; on supprime l'addition sulfurique et on précipite avec une

(1) Nous avons conservé le terme *lavage* employé par l'auteur, bien que l'opération désignée par ce mot soit plutôt une reprécipitation qu'un lavage proprement dit. (*Note du traducteur.*)

solution concentrée de sel. On agite bien, on laisse refroidir, on filtre de nouveau et on laisse égoutter aussi bien que possible. Il semble peu pratique d'enlever tant de fois le précipité du filtre; mais nous avons toujours obtenu ainsi de meilleurs résultats qu'en lavant sur le filtre même.

Si on a employé de l'indigo de basse qualité, le lavage doit être répété trois et quatre fois, jusqu'à ce que le liquide passe avec une couleur bleu clair. On place alors la matière dans des tissus de laine et on la comprime dans des presses disposées à cet effet. Le carmin est alors prêt à être livré au commerce. Il est sous forme de pâte, dont 10 parties doivent correspondre à 1 partie d'indigo. Pour éviter que le carmin ne se dessèche trop vite, on le mélange avec un peu de glycérine brute. Il faut de temps en temps laver à l'eau bouillante les toiles à filtrer et celles qui servent à l'expression. On fait ensuite rentrer dans la fabrication le liquide bleu ainsi obtenu. (*Dingler's Polytechnisches Journal.*)

LES DERNIERS PROGRÈS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. Hofmann.)

Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, 1876, livraisons de janvier, p. 28; février, p. 99, et mars, p. 228.

L'ammoniaque et ses sels (1).

Par M. Seidel (d'Amsterdam).

Avant 1860, l'industrie de l'ammoniaque était fort restreinte et peu importante, mais dans ces dernières années et surtout depuis 1870, l'emploi toujours croissant du sulfate d'ammoniaque en agriculture et la plus grande consommation de l'ammoniaque caustique ont imprimé un nouvel élan à cette industrie.

Les sources d'ammoniaque sont restées sensiblement les mêmes, la plus importante étant toujours, comme par le passé, les eaux ammoniacales des fabriques de gaz.

On a cependant cherché à créer de nouveaux moyens de produire cet alcali. C'est ainsi que Hunt (2), renouvelant, avec quelques modifications, un procédé mis autrefois en avant par R. Wagner (3), a proposé de préparer le sel ammoniac en faisant passer un mélange d'acide chlorhydrique et d'azote (ou d'air) sur du coke chauffé au rouge et imprégné de chlorure de fer ou de manganèse.

Mais ce procédé n'a encore reçu aucune application pratique. Il en est de même des procédés de Hutchinson (4), qui prépare l'ammoniaque en distillant avec de la chaux ou de la soude caustiques, les résidus azotés de la fabrication de l'amidon, et de Coste et Paupin de Rosnay, qui précipitent les eaux d'égout par la magnésie et un phosphate soluble, recueillent et dessèchent le phosphate ammoniaco-magnésien ainsi obtenu, et le calcinent ensuite dans des cornues avec de la chaux caustique.

Préparation de l'ammoniaque au moyen des eaux du gaz. — Les eaux ammoniacales que l'on recueille dans les condensateurs ou les appareils laveurs des usines à gaz contiennent un mélange en proportions très-variables de composés ammoniacaux, fixes et volatils. Ces derniers sont principalement du sulfhydrate et du carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque libre; les premiers sont des sulfocyanures, des hyposulfites et des traces de chlorure et de sulfate d'ammoniaque. La proportion d'ammoniaque totale contenue dans les eaux du gaz

(1) Extrait pour le *Moniteur scientifique*, par M. Aug. Guérout.
(2) Hunt, *Chemical News*, 1864, t. IX p. 32.
(3) R. Wagner. — *Wagner's Jahresbericht*, 1856, p. 83, et 1857, p. 82.
(4) Hutchinson, *Chemical News*, 1864, t. IX, p. 31.
(5) Coste et Paupin de Rosnay, *Annales du génie civil*, 1867, p. 807; et *Moniteur scientifique*, 1867, p. 516.

est également très-variable. On l'évalue approximativement au moyen de l'aréomètre, mais ce procédé offre très-peu d'exactitude, comme le montre le tableau suivant, qui donne le degré aréométrique de différents échantillons dont la teneur en ammoniaque avait été déterminée par l'analyse.

Degrés Baumé à 15° centigrades.

AMMONIAQUE POUR 100	2 DEGRÉS	2°.50	3 DEGRÉS	3°.50	4 DEGRÉS	4°.50	5 DEGRÉS	6 DEGRÉS
	1.16	1.30						
	1.42	1.43						
	1.50	1.63	1.63					
	1.77	1.77	1.76					
		1.98	1.90	1.87				
		2.18	2.10	2.00				
		2.65	2.38	2.24				
			2.45	2.40	2.55			
				2.72	2.72	2.79		
					2.90	2.85		
					3.40	3.06		
						3.40		
						3.53	3.67	3.74

La teneur moyenne en ammoniaque *combinée* est actuellement 0.3 pour 100. Le soufre varie de 0.33 à 0·50 pour 100.

Le gaz est chassé des eaux ammoniacales par distillation dans des chaudières en fer chauffées soit à feu nu, soit au moyen de vapeur à haute tension; quelques fabricants, comme M. Braby (1) et M. Baggs, insufflent de l'air dans le liquide chauffé. Dans d'autres fabriques on fait arriver les eaux ammoniacales à la partie supérieure d'appareils dans lesquels la vapeur surchauffée arrive par le bas; mais ce procédé n'est pas à recommander parce qu'il ne permet guère l'emploi de la chaux (2).

A Amsterdam, dans la fabrique de MM. Van der Elst et Matthes qui traitent les eaux de la plupart des fabriques de gaz de la Hollande, la distillation se fait à la vapeur dans des chaudières en fer de 35 à 50 hectolitres de capacité, disposées sur le même plan et réunies deux par deux au moyen de robinets, de telle sorte que l'on puisse distiller alternativement dans l'une ou dans l'autre.

On chasse d'abord par une simple distillation les produits volatils, puis on ajoute un lait de chaux.

---

(1) J. Braby, *Chemical News*, t. XX, p. 182.

(2) M. Hofmann a reçu de M. Darmstædter, de Berlin, les détails suivants sur l'appareil employé dans son usine pour la fabrication de l'ammoniaque.

Cet appareil se compose de trois chaudières pouvant contenir chacune environ 50 hectolitres et placées les unes au-dessus des autres; les deux chaudières inférieures sont chauffées à feu nu; elles sont munies d'agitateurs destinés à mélanger la chaux avec le liquide ammoniacal et aussi à empêcher la chaux de s'attacher au fond du vase. La chaudière supérieure est destinée à échauffer préalablement le liquide et sert aussi en quelque sorte de déphlegmateur. Le gaz sortant de cette dernière chaudière traverse une série de réfrigérants de Liebig aussi étendue que possible et longue d'au moins 20 à 25 mètres, et arrive ensuite dans des appareils laveurs et des condensateurs qui sont réunis entre eux par des tubes remplis de charbon de bois destiné à retenir les dernières traces de produits empyreumatiques. On arrive ainsi à obtenir de l'ammoniaque parfaitement pure.

Il est nécessaire d'introduire dès l'abord dans les chaudières une quantité de chaux suffisante pour décomposer la totalité des sels ammoniacaux en présence, car autrement l'ammoniaque obtenue pourrait se trouver souillée de sels ammoniacaux volatils.

Les produits de la distillation arrivent d'abord dans un appareil collecteur, puis de là, au moyen de robinets à soupape de 13 centimètres de diamètre, ils pénètrent alternativement dans de grands récipients contenant de l'acide sulfurique, de sorte qu'il n'y a aucune perte d'ammoniaque.

La vapeur d'eau en excès mélangée d'acides carbonique et sulfhydrique se rend dans une grande cheminée dans laquelle est disposé un foyer destiné à opérer la combustion de l'hydrogène sulfuré.

La fabrique de MM. Van der Elst et Matthes produit annuellement 1,200 tonnes de sulfate d'ammoniaque.

La *Compagnie parisienne d'éclairage et de chauffage par le gaz* livre par an au commerce 3,000 tonnes de sulfate d'ammoniaque, et en outre des quantités considérables d'ammoniaque caustique.

Un des points les plus importants de la fabrication en grand de l'ammoniaque au moyen des eaux du gaz, est l'élimination des produits insalubres résultant de cette fabrication. La *Compagnie parisienne* a adopté dans ce but une excellente disposition que l'on trouvera décrite dans une brochure intitulée: *Note relative aux divers produits et ouvrages exposés à Vienne par la Compagnie parisienne.*

Comme derniers perfectionnements, il faut encore signaler l'adaptation aux chaudières à distillation, de soupapes de sûreté destinées à éviter les explosions résultant de l'obstruction des tuyaux de dégagement.

Emplois de l'ammoniaque. — Nous avons déjà signalé plus haut l'emploi du sulfate d'ammoniaque en agriculture ; ce produit, par ce fait qu'il contient l'ammoniaque à l'état combiné, est préférable aux autres engrais, tels que le guano, bien qu'il agisse plus lentement qu'eux (1).

De grandes quantités d'ammoniaque caustique trouvent leur emploi dans les appareils Carré. Les industries tinctoriales en consomment aussi des quantités de plus en plus grandes et récemment encore cet alcali a trouvé une application inattendue dans la fabrication de l'indigo à Java.

Précédemment, dans la préparation de cette matière colorante au moyen des différentes espèces d'indigofera, on ajoutait de la chaux à la masse en fermentation. Un chimiste belge, M. J. Sayers, résidant à Djocjocarta dans l'île de Java, y a introduit un nouveau mode de préparation qui consiste à ajouter au liquide pendant la fermentation de l'ammoniaque au lieu de chaux; il obtient, paraît-il, ainsi une matière colorante plus pure.

L'adoption, dans un grand nombre d'endroits, du procédé de fabrication de la soude par le sel marin et le carbonate d'ammoniaque, a augmenté aussi d'une façon notable la consommation de cet alcali sous forme de carbonate.

D'autre part, la facile condensation de l'ammoniaque et sa grande solubilité dans l'eau ont fait songer à l'employer comme force motrice.

Les premiers efforts dans ce but sont dus à MM. Tellier et Flandrin (2), et le peu de succès de leurs recherches doit être attribué à l'augmentation du prix de l'ammoniaque.

Tellier a réuni ces travaux dans un ouvrage ayant pour titre: *L'ammoniaque dans l'industrie*, Paris, J. Rothschild, 1867.

Delaporte (3) a aussi fait breveter en France une machine à ammoniaque (4).

---

(1) On a récemment essayé de régénérer l'ammoniaque qui s'accumule dans le mélange de minerai de fer et de sciure de bois employé à la purification du gaz d'éclairage. On pensait pouvoir utiliser en agriculture le produit obtenu ; mais la présence, dans le sulfate ainsi préparé, d'une trop forte proportion de sulfocyanures a empêché d'arriver à de bons résultats.

(2) Tellier et Flandrin, *Comptes-rendus*, t. LX, p. 59. — *Moniteur scientifique*, 1865, p. 134.

(3) Delaporte, *Génie industriel*, août 1865, p. 63. — *Journal de Dingler*, t. CLXXVII, p. 423.

(4) D'après l'*Engineer*, janvier 1872, M. Lamm aurait construit, à New-Orléans, une machine à ammoniaque que l'on doit essayer d'appliquer aux tramways. Par l'emploi d'huile dans les boîtes à étoupes, il serait arrivé à empêcher presque entièrement les pertes d'ammoniaque.

Signalons encore quelques propositions faites dans ces derniers temps.

On sait que certains sels jouent vis-à-vis de l'ammoniaque le rôle d'acides faibles et forment avec elle des combinaisons qui peuvent être ensuite détruites par l'action de la chaleur. Récemment, M. Knab (1) a proposé de préparer industriellement ces composés et d'emmagasiner ainsi l'ammoniaque. Il n'y aurait qu'à chauffer légèrement ces produits pour obtenir un courant de gaz ammoniac sec. Le chlorure de calcium peut ainsi retenir 50 pour 100 de son poids d'ammoniaque, tandis que l'eau à 15 degrés n'en absorbe guère plus de 30 pour 100 de son poids.

Généralement on obtient le sulfhydrate d'ammoniaque en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans une solution aqueuse d'ammoniaque. M. Spence (2) le prépare industriellement en mêlant du sulfate d'ammoniaque ou du sel ammoniac avec deux fois son poids de résidus de fabrication de la soude ou de chaux des fabriques de gaz, traitant le mélange par la vapeur d'eau et recueillant dans des appareils convenables les produits de la distillation.

Enfin, Kunheim (3) a perfectionné la préparation du carbonate d'ammoniaque; au lieu de décomposer le sel ammoniac par du carbonate de chaux, ce qui donne comme produit secondaire du chlorure de calcium sans valeur; il le décompose par du carbonate de baryte et obtient du chlorure de baryum susceptible d'être utilisé dans la préparation du blanc fixe.

(La suite des rapports à la prochaine livraison).

ÉTUDE HISTORIQUE ET CHIMIQUE

POUR SERVIR A

L'HISTOIRE DE LA FABRICATION DU ROUGE TURC OU D'ANDRINOPLE

ET A LA THÉORIE DE CETTE TEINTURE (4)

Par Théodore Chateau

Chimiste, membre correspondant des Sociétés industrielles de Mulhouse, d'Amiens, d'émulation de la Seine-Inférieure, des sciences de Lille, etc.

§ XXVI

PROCÉDÉ EMPLOYÉ CHEZ MM. KOECHLIN FRÈRES EN 1811

« On traitait préalablement les pièces destinées à la teinture rouge turc par un bain de savon, afin de les bien disposer à prendre également les bains blancs. La proportion de savon était de 125 grammes pour les pièces blanchies, de 250 grammes pour celles écrues. Ces pièces, de $0^m.89$ de large, avaient 23 mètres de longueur et pesaient $2^k.250$ à $2^k.500$.

« *Première phase :* HUILAGE DES PIÈCES. — Pour l'huilage de 100 pièces, soit 2300 mètres, ou en moyenne 237 kilogrammes de coton, on prenait 125 kilogrammes *huile tournante*, ou environ 240 grammes par pièce. Cette huile introduite dans un baquet, on y incorporait peu à peu, en remuant, d'abord 500 litres d'eau, puis 100 autres, tenant en dissolution 31 kilogrammes de carbonate de potasse. On agitait jusqu'à ce qu'on eût obtenu une émulsion parfaite, bien lactescente et crèmeuse, afin que l'huile ne surnageât pas par le repos, pourvu qu'elle fût de première qualité.

« *Première opération.* — On plaquait les pièces avec ce bain blanc, et, en les sortant de la

---

(1) Knab, *Chemical News*, 1866, t. XIII, p. 192. — *Wagner's Jahresbericht*, 1866, p. 205.

(2) Spence, *Mechanical Magazine*, 1866, novembre, p. 307. — *Journal de Dingler*, t. CLXXXIII, p. 307.

(3) Kunheim, *Deutsche Industriezeitung*, 1866, p. 178. — *Chemical News*, 1866, t. XIII, p. 192. — *Wagner's Jahresbericht*, 1866, p. 202.

(4) Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, année 1876, janvier p. 7; février, p. 152, et mars, p. 301.

machine à matter, on les exposait sur le pré si le temps le permettait; dans le cas contraire, on les étendait à l'étuve chauffée à une température de 45 à 50 degrés.

« *Deuxième opération.* — Quand elles étaient sèches, ou trois ou quatre heures après, on les mettait de nouveau au *bain blanc* comme la première fois.

Troisième opération. — On les exposait sur le pré ou dans le séchoir. On répétait ces trois opérations, en les alternant jusqu'à ce que les pièces fussent suffisamment saturées du *corps gras modifié* (1), ce qui avait ordinairement lieu après le huitième passage au bain blanc; toutefois, était-on obligé de se diriger, à cet égard, d'après la nuance que l'on voulait produire, l'état plus ou moins serré du tissu, la qualité du coton et enfin la saison à laquelle on opérait.

« Au printemps, huit immersions dans le bain blanc étaient nécessaires pour obtenir un beau rouge, tandis qu'en été, quand on pouvait profiter du soleil, cinq ou six suffisaient.

« La rosée paraît être aussi favorable à la combinaison de l'huile avec le coton (D. Kœchlin). Il est bon de dire ici que, si le soleil contribue au développement du rouge turc, il a aussi pour résultat d'altérer plus ou moins le tissu. Ajoutons enfin que, quand on introduit dans la cuve, pour le plaçage, de l'eau ou de vieux bain blanc, il faut toujours porter les liquides à une température supérieure, pour que l'émulsion qui sert à matter les pièces ne se coagule pas.

« *Deuxième phase* : DÉGRAISSAGE. — Au sortir du séchoir, les pièces (au nombre de 100) qui étaient saturées de bain blanc, et partant du corps gras modifié, séjournaient durant douze à dix-huit heures dans un cuveau contenant la quantité d'eau nécessaire pour les humecter, et où l'on avait préalablement fait dissoudre 2 kilogrammes de carbonate de potasse; on les foulait, on les exprimait pour en recueillir le vieux bain blanc, puis on les lavait et les nettoyait avec soin.

« *Troisième phase* : MORDANÇAGE. — On plaquait alors dans le mordant préparé comme suit :

« 40 litres mordant n° 1 étaient mélangés à 40 litres eau, et le mélange épaissi avec 6 kilogrammes de gomme du Sénégal.

« On faisait sécher, on bousait, on rinçait, on dégorgeait; on donnait trois tours dans un bain tiède contenant 6 à 7 kilogrammes de craie pour cent pièces; puis, après avoir de nouveau rincé, on passait à la teinture.

« *Quatrième phase* : GARANÇAGE. — On teignait en deux fois avec 3^{k}.5 à 4 kilos de garance *sp.* d'Avignon par pièce, soit pour 600 mètres de toile ou 12 pièces d'alors 42 à 48 kilogrammes de garance. On divisait cette quantité de garance en deux parties égales, et l'on ajoutait 1 kilogramme de craie à celle qu'on voulait effectuer au premier garançage, qu'on effectuait en portant progressivement le bain à l'ébullition durant l'espace de deux heures et demie, et en le maintenant durant une demi-heure. On opérait le second garançage avec l'autre portion de garance, mais sans addition de craie, et en observant la même marche pour le chauffage. Au sortir de ces deux garançages, les pièces étaient rincées et parfaitement dégorgées.

« *Cinquième phase* : AVIVAGE. — Dans une chaudière d'avivage, remplie aux deux tiers d'eau, on faisait dissoudre :

Savon blanc.....	6 kilogrammes.
Carbonate de potasse.....	7 à 10 kilogrammes.
Sel d'étain.....	0^{k}.400.

« On introduisait dans ce bain 25 pièces de toile huilées et garancées; on fermait la chau-

(1) Cette expression est de M. Persoz, car nous ne croyons pas qu'à cette époque, en 1811, on admettait, comme de nos jours, une *modification du corps gras*. — On verra d'ailleurs, dans la quatrième partie de ce travail, que les idées sur la théorie du rouge turc étaient, au commencement de ce siècle, tournées d'un autre côté.

dière, en ayant la précaution d'abriter le tube de sûreté, afin qu'il ne pût s'obstruer, et l'on maintenait le tout à l'ébullition pendant au moins huit heures. On sortait alors les pièces pour les dégorger, et on leur donnait un second avivage dans un bain de même volume et chauffé de la même manière, tenant en dissolution :

Savon.....	6 kilogrammes.
Sel d'étain.....	0k.400.

« Cet avivage ne différait du premier que parce qu'on en retranchait le carbonate de potasse, et que le bain n'était maintenu à l'ébullition que huit heures.

« Après ce deuxième avivage, les pièces étaient fortement rincées, puis passées en son à l'ébullition, et enfin dans une dissolution extrêmement étendue d'hypochlorite de potasse ou simplement exposées au soleil. On ne donnait aux pièces un troisième avivage qu'autant que le rouge en était très-bon. »

§ XXVII

PROCÉDÉS DÉCRITS PAR J.-B. VITALIS (1827)

Avant d'entrer dans la description des procédés de teinture en rouge d'Andrinople, employés de nos jours, nous croyons utile, à bien des points de vue, de décrire les procédés indiqués si minutieusement par le savant J.-B. Vitalis, dans la deuxième édition de son *Cours élémentaire de teinture*, publiée à Rouen en 1827 (1).

« *Première opération* : DÉCREUSAGE. — On décreuse le coton en le faisant bouillir pendant cinq ou six heures dans une lessive de soude à 1 degré de l'aéromètre. On fait égoutter ensuite au-dessus de la chaudière; on rince bien à l'eau courante et on fait sécher à l'air.

« Dans les ateliers de rouge des Indes, à la lessive de soude on substitue les *eaux de dégraissage*, dont il sera bientôt parlé.

« *Deuxième opération* : BAIN DE FIENTE, OU BAIN BIS. — Cette opération a pour but d'*animaliser* en quelque sorte le coton, et de lui communiquer, autant qu'il est possible, la propriété dont jouissent les substances animales, d'entrer plus aisément en combinaison avec les matières colorantes, et de former avec elles des composés plus solides et plus durables.

« La fiente dont on se sert ici est celle de mouton, qui contient une certaine quantité *d'albumine* et de *matière animale particulière*. On en emploie ordinairement de 25 à 30 livres pour 100 livres de coton.

« On commence par la faire tremper pendant quelques jours dans une lessive de soude à 8 ou 10° Baumé; on la délaie ensuite avec environ 500 pintes de lessive moins forte, et on l'écrase en même temps avec la main dans une bassine de cuivre, dont le fond est criblé de trous.

« On verse la liqueur dans un baquet où l'on a mis de 5 à 6 livres d'*huile grasse* ou *tournante*, et on mêle bien les matières en les agitant à diverses reprises, jusqu'à ce que la liqueur soit bien homogène et de même couleur dans toutes ses parties.

« Le bain étant ainsi préparé, on en imprégne bien le coton, en l'y travaillant, pente à pente, comme pour le mettre en galle ou en alun; on tord à la cheville, et on laisse les pentes sur une table pendant dix à douze heures, avec l'attention de n'en mettre que deux ou trois l'une sur l'autre, pour que la charge ne fasse pas couler le bain; après quoi on porte à l'étendage sur des perches de bois blanc, ayant soin de secouer et de retourner de temps en temps les pentes, afin que le coton puisse sécher le plus également qu'il est possible. Après que le coton a subi à l'air un certain degré de dessiccation, on le porte dans la *sècherie*, chauffée à

(1) A l'époque où Vitalis s'occupait de l'étude des procédés de teinture en rouge des Indes, le plus beau rouge d'Andrinople s'obtenait, paraît-il, à Saint-Gilles, espèce de hameau à la porte de Rouen. On attribuait cette supériorité à l'eau de la localité. — L'établissement était occupé alors par un nommé Durand; il est aujourd'hui la propriété de M. Legras. — Nous devons ces renseignements à la bienveillante obligeance de M. Léon Vivel, notre confrère à la Société d'émulation de la Seine-Inférieure.

50° Réaumur, où il perd le reste de l'humidité qu'il a conservée, et qui l'empêcherait de se combiner aux autres *mordants* qu'il doit recevoir ensuite. Ce qui reste du bain se nomme *avances* et s'ajoute au bain suivant.

« On donne au coton deux et même jusqu'à trois bains de fiente, lorsqu'on veut avoir des couleurs bien nourries.

« Lorsque le coton a reçu les bains de fiente, il faut se donner bien de garde de le laisser longtemps entassé, dans la crainte qu'il ne s'enflamme, comme cela est arrivé plusieurs fois, par l'effet de la fermentation qui s'établit.

« *Troisième opération :* BAINS D'HUILE OU BAINS BLANCS. — Ce bain se prépare en versant sur 6 livres d'huile grasse 50 pintes d'eau de soude à 1 degré, quelquefois moins, suivant que, par un essai préliminaire, on s'est assuré de la qualité de l'huile. On mêle bien, en agitant avec un râble ou en transvasant plusieurs fois le bain d'un vase dans un autre. On est assuré que le bain blanc est tel qu'il doit être, lorsque la lessive de soude reste combinée à l'huile pendant quatre à cinq heures, et même davantage, et que celle-ci ne remonte pas à la surface; on passe alors le coton comme dans le bain de fiente; on le laisse dix à douze heures sur la table, on l'étend, on le fait sécher.

« Le bain blanc doit être répété deux, trois ou même un plus grand nombre de fois, suivant que l'on veut donner plus ou moins de corps à la couleur.

« *Quatrième opération :* SELS. — A ce qui a pu rester de bains blancs, et que l'on nomme encore *avances*, on ajoute environ 100 pintes de lessive de soude à 2 ou 3 degrés; on brasse bien le tout, et on y passe le coton comme dans les bains précédents. On était autrefois dans l'usage de donner deux, trois, et même quatre sels : un ou deux suffisent.

« *Cinquième opération :* DÉGRAISSAGE. — On fait tremper pendant cinq ou six heures le coton dans une dissolution tiède de soude, à 1 degré au plus de l'aréomètre; on le met ensuite à égoutter sur un *barc*, on jette de l'eau sur le coton à diverses reprises, pour qu'il soit bien pénétré du liquide, et, au bout d'une heure, on le lave pente à pente, afin de le purger entièrement de l'huile non combinée, mais qui, si elle restait adhérente à la surface du coton, l'empêcherait de bien prendre la galle; on tord ensuite avec le chevillon et on fait sécher.

« Au sortir du dégraissage, le coton doit être d'un beau blanc.

« Ce qui reste des eaux du dégraissage sert à *décreuser* le coton.

« *Sixième opération :* ENGALLAGE. — Pour 100 livres de coton, on fait cuire de 20 à 25 livres de *bonne galle en sorte* et concassée dans environ 100 pintes d'eau, jusqu'à ce qu'elle s'écrase facilement entre les doigts. On verse alors dans la chaudière 50 pintes d'eau froide; on passe la décoction à travers un tamis de crin un peu serré, et on procède à l'engallage, à une température telle que la main puisse seulement supporter la chaleur du bain. La manipulation est la même que pour le bain huileux : on porte sur-le-champ le coton à l'étendage, à l'air libre, si le ciel le permet, ou sous un hangar, par un temps pluvieux ou humide. On aura soin de prendre la précaution que nous avons déjà recommandée pour rendre la dessiccation bien égale, afin d'éviter, au garançage, des inégalités de couleur.

« L'engallage peut se faire une deuxième fois, quoique avec la même quantité de galle, et en faisant sécher entre chacun des deux engallages. Cette méthode à l'avantage de contribuer à donner une couleur bien nourrie et plus unie.

« On remplace quelquefois, par économie, une partie de la galle par le sumac; on obtient même par ce moyen des nuances particulières qui sont assez estimées.

« *Septième opération* : ALUNAGE. — L'alunage de 100 livres de coton exige de 25 à 30 livres d'*alun pur*, c'est-à-dire bien purgé de sels ferrugineux. Voilà pourquoi il est essentiel de n employer à cette opération que de l'alun de Rome, ou bien l'alun de première qualité qui sort aujourd'hui des fabriques françaises, et qui ne le cède en rien à celui de Rome.

« La présence de la petite quantité d'un sel à base de fer, dans l'alun, ferait *virer* le rouge de la garance à la couleur *lie de vin*, et ferait par conséquent manquer le but. Il faudra donc,

avant tout, s'assurer de la pureté de l'alun, etc. (Suit le moyen de découvrir le fer par le prussiate.)

« Il ne suffit pas que l'alun soit parfaitement pur, il faut, en outre, corriger l'excès d'acide que ce sel contient en versant dans l'eau, qui le tient en dissolution, une certaine quantité d'eau de soude; nous donnerons par la suite la raison de cette addition alcaline dans le bain d'alun.

« Cela posé, voici de quelle manière on doit procéder à l'alunage. On fait dissoudre, sans bouillir, 25 à 30 livres d'alun dans environ 400 pintes d'eau de pluie ou de rivière; l'alun étant fondu, on y verse peu à peu une solution de soude faite avec la $^1/_{16}$ partie du poids de l'alun. On ne verse une seconde portion de la solution alcaline qu'après que l'effervescence causée par la première portion est entièrement disparue, et ainsi de suite. De cette manière, on n'a point à craindre qu'une effervescence trop brusque et trop vive entraîne une portion du bain hors de la chaudière.

« Nous remarquerons encore qu'en employant la soude, dans une proportion plus forte que celle que nous avons prescrite, on s'exposerait à décomposer l'alun, dont la base, c'est-à-dire l'alumine, se précipiterait alors dans la chaudière, sous forme de flocons blancs.

« Le bain d'*alun saturé* n'étant plus que *tiède*, on y passe le coton, comme dans le bain de galle, de manière qu'il en soit bien imprégné, et on le fait sécher avec les précautions que nous avons déjà recommandées plusieurs fois.

« *Huitième opération :* LAVAGE D'ALUN. — Pour purger le coton de l'alun qui ne lui serait pas intimement combiné, on le laisse tremper dans l'eau, pendant quelques heures, et lorsqu'il a été bien égoutté, on lave chaque mateau séparément, trois ou quatre fois dans une eau courante; on tord à la cheville, et on fait sécher à l'ordinaire.

« *Neuvième opération* : GARANÇAGE. — Cette opération demande à être conduite avec le plus grand soin, si l'on veut obtenir une couleur aussi vive qu'il est possible; on l'exécute de la manière suivante :

« On ne teint plus que 50 livres de coton à la fois. Le plus souvent même on n'en teint que 25 livres; c'est dans cette dernière supposition que nous allons décrire le procédé.

« Dans une chaudière qui a la forme d'un carré long, on met environ 400 pintes d'eau, et on verse 25 pintes de sang de bœuf ou de mouton qu'on mêle bien à l'eau. Aussitôt que l'eau commence à tiédir, on ajoute 50 livres de garance que l'on délaie avec soin dans le bain. Immédiatement après, l'on y plonge le coton suspendu sur les lisoirs. On met ordinairement deux mateaux sur chaque lisoir. On agite successivement les mateaux dans le bain, à l'aide des lisoirs; on les retourne de temps en temps, bout par bout, afin que la couleur puisse s'appliquer également partout. On continue cette manœuvre pendant une heure à cinq quarts d'heure, en conduisant le feu de manière que le bain soit, dans cet espace de temps, arrivé au bouillon. On retire alors les mateaux des lisoirs que l'on passe dans des boucles de ficelle qui réunissent les pentes; on soutient l'ébullition pendant trois quarts d'heure à une heure au plus; on retire ensuite le coton de la chaudière, et on le laisse égoutter en refroidissant; on le lave à la rivière, jusqu'à ce que l'eau sorte claire, et on le fait sécher.

« On est assez dans l'usage de teindre en deux fois, en partageant aussi en deux la quantité de garance prescrite plus haut. On obtient par ce moyen une couleur plus unie; il n'est pas nécessaire de sécher entre les deux opérations, il suffit de bien laver.

« Le garançage se fait ordinairement avec la garance de Provence; mais, pour obtenir des nuances fines et plus ou moins rosées, on mêle quelquefois la garance de Provence à la garance de Smyrne, de Chypre, etc., soit à parties égales, soit dans la proportion de 2 parties de la première sur 1 partie de la seconde ou de la troisième.

« *Dixième opération :* AVIVAGE. — L'avivage s'exécute de plusieurs manières :

« 1° On faisait autrefois bouillir, à petit feu, le coton teint en rouge garance, dans les *avances*, ou ce qui restait du dernier bain blanc, auquel on ajoutait 4 à 5 livres de savon

blanc (1) de Marseille, dissous dans une quantité d'eau telle que le tout ensemble formait environ 600 pintes de liquide. On couvrait bien la chaudière, mais cependant de manière à laisser une issue à la vapeur, soit au moyen de grosses étoffes interposées entre les bords de la chaudière et son couvercle, soit à l'aide d'une soupape adaptée au couvercle. Cette méthode paraît aujourd'hui abandonnée.

« 2° Le coton étant teint, on prépare un bain blanc ordinaire, qui prend le nom de *sikiou* (2). On y passe le coton lavé de garance, et on le fait sécher; c'est ce qu'on appelle *sikiouter*. Après que le coton est sec, on le fait bouillir, comme il a été dit plus haut, dans un bain de 6 à 8 livres de savon.

« 3° On prépare le bain d'avivage, toujours pour 100 livres de coton, avec 4 à 5 livres d'huile grasse, 6 livres de savon blanc de Marseille et 600 livres d'eau de soude à 2 degrés. On se conduit, du reste, comme dans la première méthode.

« Lorsque, par un échantillon retiré de la chaudière, on s'est assuré que l'avivage a enlevé au *gros rouge* sa teinte brune et sombre, et que le rouge est bien découvert, on cesse le feu; on laisse refroidir le coton dans la chaudière; on exprime ensuite, on lave bien à la rivière, on tord à la cheville, et on procède sur le champ au rosage, sans qu'il soit besoin de faire sécher.

« *Onzième opération :* ROSAGE. — Cette opération a pour but de donner du feu à la couleur, c'est-à-dire de la vivacité et de l'éclat.

« Pour l'exécuter, on se sert d'une chaudière semblable à celle de l'avivage. On y met environ 600 pintes d'eau, dans lesquelles on fait dissoudre de 16 à 18 livres de savon blanc, suivant la force de la couleur. Lorsque le savon est bien dissous, et que le bain a jeté quelques bouillons, on y verse peu à peu la dissolution d'environ 1 livre $^1/_2$ de *sel d'étain* dans 2 pintes d'eau tiède, et à laquelle on a ajouté de 6 à 8 onces d'acide nitrique à 20 degrés. Pendant qu'on verse cette dissolution, un ouvrier agite le bain avec un bâton, afin de bien la mêler au bain de savon. On y jette alors le coton, dont on a formé un certain nombre de gros paquets, et on fait bouillir à petit feu, comme dans l'avivage, jusqu'à ce qu'un échantillon exprimé de son bain ait acquis un beau vif. On retire encore le coton de la chaudière, on le lave encore chaud, on fait sécher, et le coton est fini.

« En suivant le même procédé, on parvient à teindre en beau rouge des Indes le fil de lin et de chanvre, pourvu qu'avant de les soumettre aux apprêts huileux ils aient été amenés au moins à un bon demi-blanc. (Voir dans le *Précis analytique des travaux de l'Académie royale de Rouen*, pour l'année 1834, le détail des opérations auxquelles Vitalis a soumis le fil de lin pour le teindre en rouge des Indes.)

« Le système d'opérations qui a été exposé jusqu'ici, et qui est essentiellement le même que celui qui a été publié par ordre du gouvernement, et que l'on retrouve dans l'*Essai sur l'art de la teinture*, par M. Schœffer, commenté par Bergmann; dans l'*Art de la teinture des fils et étoffes de coton*, par Le Pileur d'Appligny; dans le *Traité du rouge des Indes*, par M. le comte de Chaptal; ce système, dis-je, n'est pas le seul que l'on puisse suivre. Il en existe un second auquel on donne la préférence, dans quelques ateliers, et que M. Berthollet (3) a fait connaître avec beaucoup de détails (*Éléments de l'art de la teinture*, t. II, p. 137).

---

(1) *Savon blanc.* Il contient sur 100 parties :

Soude	4.6
Huile	50.2
Eau	45.2

« C'est ce coton que l'on emploie dans la teinture du coton en rouge d'Andrinople ou des Indes. » (Vitalis, p. 163.)

(2) Expression des teinturiers d'Orient. Dernier vestige des procédés orientaux importés en France.

(3) Berthollet (Claude-Louis), né en 1749, à Talloires (sur le lac d'Annecy), en Savoie, collaborateur de Lavoisier, Guyton de Morveau et Fourcroy, membre de l'Académie des sciences en 1780, fondateur, en 1807, de la Société d'Arcueil, pair de France en 1814, mort le 6 novembre 1822.

§ XXVIII

« Ces deux systèmes sont connus à Rouen sous le nom de *marches*. Le premier s'appelle *marche en gris*, et le second *marché en jaune*.

« La *marche en gris* tire sa dénomination de ce que le coton est soumis au garançage immédiatement après qu'il a reçu les apprêts huileux, et les mordants de galle et d'alun, ce qui lui donne une couleur *grise*.

« La *marche en jaune* est ainsi nommée, parce que dans ce système, après avoir reçu une première fois les apprêts huileux, ainsi que les mordants de galle et d'alun, le coton n'est soumis au garançage que lorsqu'il a passé une deuxième fois par les mêmes apprêts et les mêmes mordants, ce qui lui donnè une couleur *jaune;* c'est cette seconde manière de travailler le rouge des Indes, qu'on appelle, en termes d'atelier, *remonter sur galle*.

« Le tableau suivant offrira, même à l'œil, la différence qui existe entre ces deux *marches* :

MARCHE EN GRIS	MARCHE EN JAUNE
—	—
Débouilli.	Débouilli.
Bains de fiente.	Bains de fiente.
Bains blancs.	Bains blancs.
Sels.	Sels.
Dégraissage.	Dégraissage.
Engallage.	Engallage.
Alunage.	Alunage.
Lavage d'alun.	Lavage d'alun.
Garançage.	Bains blancs.
Avivage.	Sel.
Rosage.	Dégraissage.
	Engallage.
	Alunage.
	Lavage d'alun.
	Garançage.
	Avivage.
	Rosage.

« La marche en gris, ainsi que la marche en jaune, est susceptible d'un grand nombre de combinaisons et de variétés, soit dans l'ordre, soit dans le nombre des opérations relatives à chacune d'elles. En voici des exemples avec des développements qui ne peuvent manquer d'intéresser les teinturiers.

§ XXIX

MARCHE EN GRIS, POUR 100 LIVRES DE COTON

« *Décreusage*, dans une eau de soude à 1 degré $^1/_2$ de l'aréomètre, ou bien avec les eaux de dégraissage qui portent ordinairement 2 degrés.

« *Bain de fiente*, avec 25 livres de fiente et 6 livres d'huile; sécher à l'étuve.

« *Bain de fiente*, idem; sécher, idem.

« *Bain blanc*, avec 5 livres d'huile et eau de soude, à 1 degré $^1/_2$ ou 2 degrés; sécher.

« *Bain blanc*, avec 5 livres d'huile; sécher.

« *Un ou deux sels*. Le premier à 2 degrés; le second à 3 degrés; sécher.

« *Dégraissage*, dans de l'eau pure, d'une température égale à celle de l'atmosphère en été, et entre 15 ou 18 degrés du thermomètre en hiver : on tiendra le coton dans l'eau pendant une heure ou deux; on le retire ensuite, on le tord à la cheville, et on fait sécher.

« *Bain blanc;* comme ci-dessus.

« *Idem.* *idem.*

« *Idem.* *idem.*

« *Dégraissage;* comme ci-dessus, avec cette différence qu'on lave bien avant de tordre, puis on fait sécher.

« *Premier engallage*, avec 7 livres de *galle en sorte*, ou de galle d'Istrie, sécher.

« *Deuxième engallage*, avec 14 livres de sumac anquel on fait jeter un bouillon ou deux; on rafraîchit le bain, on le passe à travers un tamis, et on passe le plus chaud possible; faire sécher.

« *Premier alunage*, avec 13 livres d'alun de fabrique épuré; à la suite on donne un léger lavage; *on ne sèche point.*

« *Deuxième alunage*, avec 12 livres du même alun, que l'on peut remplacer par l'alun de Rome; bien tordre, ne point sécher.

« *Garançage*, avec sept quarts de livre de *lisary* de Provence, par livre de coton; on ne teint que 25 livres à la fois; attendre que le coton retiré de la chaudière soit refroidi, pour le laver; tordre et sans sécher.

« *Avivage* avec eau de soude à 1 degré $^1/_2$, ou avec ce qui reste du bain de dégraissage, auquel on peut ajouter 3 ou 4 livres de savon blanc. On fait bouillir le coton pendant quatre ou cinq heures, dans une chaudière fermée de son couvercle; mais, cependant, de manière à pouvoir donner issue à la vapeur; on soutient l'ébullition jusqu'à ce qu'un échantillon que l'on a soin de consulter de temps en temps soit arrivé au degré convenable; on laisse le coton refroidir dans la chaudière, on exprime bien, on lave à la rivière, on tord à la cheville, et, sans qu'il soit besoin de faire sécher, on procède à la dernière opération.

« *Rosage*, avec 12 livres de savon blanc, que l'on fait dissoudre dans une quantité d'eau suffisante. Lorsque la solution de savon est faite, on y verse une solution de 1 livre ou de 1 livre $^1/_2$ de sel d'étain, que l'on a fait dissoudre dans 2 pintes d'eau tiède, et où l'on a ajouté environ un tiers de bouteille d'acide azotique à 36 degrés de l'aréomètre; on fait bouillir pendant quatre ou cinq heures, et on retire le coton lorsqu'un échantillon sort d'un beau vif.

« Si le premier rosage ne pouvait amener le coton au point convenable, on en donnerait un second semblable au précédent, mais où l'on ne mettrait que 8 livres de savon.

§ XXX

MARCHE EN JAUNE AUSSI POUR 100 LIVRES DE COTON

Décreusage, comme dans la marche en gris.
Deux bains de fiente, chacun avec 5 ou 6 livres d'huile; faire sécher.
Deux bains blancs, chacun avec 6 ou 8 livres d'huile; faire sécher.
Deux sels, chacun à 2° du pèse-liqueur Baumé.
Dégraissage à l'ordinaire; laver, puis faire sécher.
Premier engallage, avec 8 livres de noix de galle; faire sécher.
Premier alunage, avec 13 livres d'alun pur; laver, sans sécher, puis tordre et faire sécher.
Trois bains blancs, chacun avec 6 livres d'huile; sécher.
Deux sels, chacun à 2 degrés; faire sécher.
Deuxième engallage, avec 4 livres de galle et 12 livres de sumac; sécher.
Deuxième alunage, avec 13 livres d'alun pur; faire sécher.
Lavage d'alun très-soigné; tordre, sécher ou non, à volonté.
Garançage, à 2 livres de lizary de Provence, par livre de coton.
Avivage, comme dans la marche en gris.
Premier rosage, comme dans la marche en gris.
Deuxième rosage (au besoin), comme dans la marche en gris.

« Le système d'opération indiqué dans l'une ou l'autre des marches ci-dessus nous paraît tellement préférable à tout autre, que nous invitons les teinturiers à le suivre, en leur laissant toutefois la liberté de donner des bains blancs un peu plus chargés d'huile ou plus nombreux, quelques sels de plus, etc.

« On suit ordinairement la marche en gris pour faire les rouges d'Andrinople communs et ordinaires, et l'on réserve la marche en jaune pour les rouges de première qualité, sous le double rapport de l'éclat et de la solidité.

« C'est encore par la marche en jaune qu'il faut traiter le lin ou le chanvre, comme Vitalis

l'a fait voir dans le *procédé pour teindre ces substances en rouge des Indes* (*Précis analytique des travaux de l'Académie royale de Rouen*, année 1814).

« Quant aux précautions à prendre pour assurer le succès des opérations qui concernent le rouge des Indes, telles que le choix des *ingrédients*, la manière de les mettre en œuvre, etc., on trouvera tous les détails que l'on peut désirer à cet égard dans le *Manuel du teinturier sur fil et sur coton filés* de Vitalis, auquel ce praticien renvoie le lecteur. On pourra lire aussi avec beaucoup de fruit ce que M. Berthollet a écrit à ce sujet, d'après M. le comte Chaptal (*Éléments de l'art de la teinture*, tome II, p. 147). »

Deuxième Section

PROCÉDÉS INDIQUÉS EN 1846 PAR MM. DUMAS ET PERSOZ, ET ENCORE SUIVIS DE NOS JOURS POUR LA PLUPART

Malgré tous les détails si minutieusement pratiques dans lesquels Vitalis est entré, nous croyons devoir encore donner sur le rouge turc les procédés suivants, tels qu'ils ont été décrits par M. Dumas dans son *Traité de chimie appliquée aux arts*, et par M. Persoz père, dans son *Traité théorique et pratique de l'impression des tissus*. Un examen sérieux fait voir que ces descriptions sont ou conçues dans un esprit particulier, et, pour ainsi dire, en vue d'appréciations théoriques personnelles à ces savants, ou indiquent des modifications toutes de détail, c'est vrai, mais qu'il est absolument nécessaire de montrer dans un travail tel que celui que nous avons entrepris sur la fabrication et la théorie du rouge turc.

§ XXXI

Procédé décrit dans le *Traité de chimie appliquée aux arts*, de M. Dumas, t. VIII (1846) :

« La fabrication des fonds rouges, dits *Andrinople*, est très-longue et fort dispendieuse.

« Ce qui distingue cette fabrication, c'est le *mordant gras* que l'on donne aux toiles, et l'*engallage* auquel on les soumet.

« Le mordant gras n'est autre chose qu'une huile à laquelle on ajoute une faible dose d'alcali pour la rendre émulsive, et qui détermine ainsi, sans doute, une pénétration plus complète de la matière huileuse dans le tissu. Comme cette action ne se passe qu'en vertu d'une assez faible affinité, on ne peut la produire que graduellement et en multipliant beaucoup les opérations.

« Quant à l'engallage, on ne sait guère comment il agit; mais l'expérience a appris qu'il était utile.

« On a reconnu que les toiles écrues donnent de plus belles nuances que celles qui ont reçu le blanchiment ordinaire.

« Le coton d'Égypte paraît aussi plus favorable pour ce genre de teinture.

« Les opérations d'*avivage* ont pour objet de dissoudre la matière colorante fauve de la garance et de mettre à nu la couleur rouge. Elles consistent surtout à soumettre les tissus à l'action de la lumière, des alcalis, du savon et du deutochlorure d'étain. C'est à la pratique seule et aux essais multipliés des fabricants que l'on doit les procédés maintenant en usage; mais ils varient encore beaucoup d'une fabrique à l'autre, et l'on est loin d'être d'accord sur ceux qui présentent les meilleurs résultats.

« Quelques fabricants n'ont pas encore renoncé à l'emploi du sang de bœuf et de la bouse de vache :

« Voici un tableau de la série des opérations employées pour les fonds rouges dits *Andrinople* :

« 1° Décreusage de la toile ou du coton.

« 2° Un premier huilage, au moyen d'un bain savonneux, formé avec une dissolution de soude et de l'huile tournante; un second, un troisième et un quatrième huilage, exécutés de la même manière.

« Après chaque huilage, l'étoffe est soumise à un séchage intermédiaire à la température de 40 degrés.

« Repos plus ou moins prolongé.

« 3° Dégraissage; immersion de six à douze heures, dans une eau alcaline à 25 degrés de température.

« 4° Passage dans un bain de noix de galle et d'alun; bousage.

« 5° Teinture en garance à 100 degrés; nouveau passage dans le bain de galle et d'alun; deuxième teinture en garance.

« 6° Avivage par l'exposition au pré, et une ébullition de dix à douze heures, dans une chaudière fermée contenant une dissolution de soude, de savon et de deutochlorure d'étain.

« Ce dernier traitement se répète deux ou trois fois.

« Nous allons reprendre maintenant en détail chacune de ces opérations :

« *Décreusage.* — Cette opération consiste dans un lessivage, qui s'exécute, comme à l'ordinaire, dans de grandes cuves en bois, chauffées par la vapeur; à défaut de cet appareil, on peut le faire dans les mêmes chaudières autoclaves que l'on emploie pour l'avivage et le rosage.

« Dans ce dernier cas, pour 55 pièces de calicot de 24 pouces de large et de 22 aunes de longueur, on prend de 14 à 16 livres de carbonate de potasse du commerce, qu'on dissout d'abord dans l'eau; on y plonge les étoffes dans le liquide et on les fait bouillir pendant cinq ou six heures. On les retire, on les lave à l'eau courante et on les passe deux fois au foulage.

« Souvent, on fait précéder le lessivage par l'immersion des toiles écrues dans de l'eau tiède; on les y laisse pendant quatre ou cinq jours, jusqu'à ce qu'une espèce de fermentation se soit établie; alors, on les retire pour les laver ou les passer au foulon. Cette opération rend le lessivage plus facile et plus complet.

« Avant de passer les toiles au bain blanc, il faut les sécher à l'étuve à 40° Réaumur.

« *Bains blancs.* — On a deux grands cuviers, l'un à côté de l'autre; on remplit l'un d'eau tiède et on y ajoute une dissolution de carbonate de potasse préparée d'avance, en quantité suffisante pour produire une lessive qui marque 2° $^1/_2$ à l'aréomètre de Baumé.

« Dans l'autre cuvier, qui doit contenir exactement 400 pintes, on verse 60 livres d'huile; puis, en agitant toujours, on y verse peu à peu la lessive faible du premier cuvier, jusqu'à ce qu'on l'ait rempli entièrement.

« Cela fait, on procède à l'huilage.

« On passe les pièces dans la liqueur ainsi préparée, au moyen d'une machine à plaquer, ou dans des vases coniques de 18 à 20 pouces de diamètre supérieur, 18 à 22 pouces de profondeur, et 10 à 12 pouces de diamètre inférieur.

« L'ouvrier prend une pièce et il la plonge dans une quantité suffisante de ce liquide. Il la tient par un bout et la suit dans sa longueur, en la retirant d'un côté du bain pour le replonger de l'autre, et s'arrêtant dans l'intervalle pour la travailler trois ou quatre fois; arrivé à la fin, il la travaille encore, puis il la suspend sur une cheville, et il en exprime le liquide au-dessus du bain.

« Toute la partie de 200 à 600 pièces étant passée, on les sèche d'abord à l'air, puis dans le séchoir à 50° Réaumur.

« Souvent, on ajoute à ce premier bain de la bouse de vache. Cette opération a lieu quatre fois, mais chaque fois après avoir séché les pièces.

« Le cinquième bain se fait en ajoutant au résidu du liquide contenu dans les vases coniques, assez d'eau pour y pouvoir passer une pièce. Pour chaque pièce suivante, on remplace, en ajoutant toujours de l'eau, le liquide que la pièce précédente a absorbé.

« On sèche les pièces d'abord à l'air, ensuite dans l'étuve à 50 degrés.

« Les sixième, septième, huitième et neuvième bains s'exécutent exactement comme le cinquième, en ayant soin de faire sécher les pièces après chaque bain.

« Quelques jours après avoir donné le neuvième bain blanc, on expose, pendant quelques heures, les pièces à une température de 50 degrés. On commence alors la troisième opération ou le dégraissage.

Dégraissage. — Deux ouvriers enfoncent avec les pieds les toiles encore chaudes dans une cuve contenant de l'eau tiède, dont la température ne doit pas dépasser 20 à 22 degrés. On les y laisse pendant la nuit. Le lendemain on les retire; on les exprime sur le bain, on les lave à l'eau courante, on les foulonne deux fois, on les tord et on les sèche, d'abord à l'air, puis dans le séchoir à 40 degrés.

« Le liquide qui reste dans la cuve est alors d'une couleur blanche, à peu près comme un bain de savon, car il contient à la fois de la potasse et l'excès de matière grasse qui se trouvait à la surface de l'étoffe sans y être combinée; par cette raison, on peut l'employer, au lieu de la lessive faible, à la préparation du bain blanc.

« Il faut que le dégraissage soit fait avec beaucoup de soin, car c'est en grande partie de cette opération que dépend la bonne réussite de la couleur. En effet, si l'on prenait de l'eau trop chaude, on enlèverait du coton trop de matière grasse, et alors on n'obtiendrait qu'une couleur trop maigre; d'un autre côté, si le coton n'est pas suffisamment dégraissé, la couleur présente toujours un aspect gras et terne.

« *Engallage.* — On procède ensuite à l'engallage, qui contribue puissamment à donner à la couleur la solidité et l'intensité qui la caractérisent.

« Pour 100 pièces de coton on prend :

Noix de galle.....	26
Sumac.....	20

« On fait bouillir avec une quantité suffisante d'eau pendant une heure un quart.

« On filtre la décoction à travers une toile, on y passe les pièces aussi chaudes que possible. On les sèche d'abord dans un endroit très-aéré, puis dans l'étuve, à une température de 40 degrés.

« Si l'on fait engaller les pièces en deux fois, on divise en deux la dose indiquée, dont on prend une moitié pour chaque engallage.

« On remarque qu'en général les étoffes deux fois engallées deviennent plus uniformes et plus égales de ton.

« *Alunage.* — A 35 livres d'alun dissous dans de l'eau on ajoute 5 pintes d'une dissolution de carbonate de potasse marquant 10° Baumé.

« On passe les étoffes engallées et séchées dans cette dissolution d'alun, qui ne doit pas dépasser 25 à 30 degrés de température. Les étoffes sont ensuite séchées au grand air, puis exposées à une température de 40° Réaumur.

« Dans l'hiver, il faut avoir grand soin qu'elles ne gèlent pas, car l'alun se cristalliserait et se détacherait dans l'opération suivante.

« Après avoir abandonné les étoffes alunées et séchées pendant quelques jours à elles-mêmes, on les passe dans un bain de craie délayée dans de l'eau tiède à 25 ou 30 degrés environ; puis on les soumet deux fois au foulage et au lavage, on les laisse égoutter, et ensuite on les teint, en les prenant lorsqu'elles sont encore à l'état humide.

Garançage. — Pour 10 pièces de calicot, on délaye ensemble dans de l'eau :

Garance d'Avignon.....	65
Sumac.....	2
Pintes de sang.....	6

dans une chaudière en forme de carré-long; on introduit les étoffes, et on augmente graduellement la température, de manière que le liquide soit mis en ébullition au bout de deux heures.

« Ensuite on fait bouillir pendant trois quart d'heure en faisant passer constamment les toiles sur le cylindre à jour.

« Après deux heures trois quarts on sort les étoffes de la chaudière, on les lave à l'eau courante, on les soumet au foulage et on les prépare pour l'avivage.

« *Avivage.* — Cette opération se fait dans une chaudière autoclave remplie aux deux tiers d'eau.

« Pour vingt ou vingt-cinq pièces, de calicot on y fait dissoudre 7 livres de savon de Marseille, auquel on ajoute 4 livres de carbonate de potasse. On porte à l'ébullition, puis on y verse peu à peu, en agitant fortement, une dissolution de 5 onces sel d'étain saturée par de la potasse. On agite encore pendant quelque temps, puis on y introduit les étoffes garancées. On ferme la chaudière avec le couvercle, on continue le feu et l'on fait bouillir le liquide pendant six ou sept heures. Au bout de ce temps, on retire le feu; on fait entrer de l'eau froide dans la chaudière, on l'ouvre et on ôte les pièces qu'on lave, qu'on foulonne et qu'on prépare ensuite pour le rosage.

« *Rosage.* — Pour quarante pièces, on prend 12 livres de savon qu'on dissout dans l'eau, et, lorsque le liquide est à l'état d'ébullition, on y verse une dissolution formée de :

$^1/_2$ livre de sel d'étain.
1 $^1/_2$ verre d'acide nitrique à 36 degrés.

« Cette dissolution étant d'ailleurs saturée par de la potasse, en prenant les mêmes précautions que dans la précédente. Cela fait, on y plonge au bout de cinq minutes environ les toiles avivées, on ferme la chaudière, et, après avoir fait bouillir pendant trois ou quatre heures, on les retire; enfin, lorsqu'on les a lavées et foulées, on les met sur le pré pendant quelques jours. »

§ XXXII

M. Dumas fait suivre cette description détaillée du compte, de revient de la teinture en rouge Andrinople de deux cents pièces calicot de 24 pouces de large et de 22 aunes $^1/_2$ de longueur, dans une teinturerie en Suisse (1846). Nous donnons ce compte de revient à titre de renseignement historique:

				Fr. c.	Fr. c.
160	kilogrammes	Potasse du commerce, les 100 kilogrammes à.....		42.65	68.25
210	—	Huile tournante	—	75.85	159.28
36	—	Noix de galle	—	144.60	52.05
56	—	Sumac	—	23.70	13.27
75	—	Alun	—	98.45	21.33
55	—	Craie	—	9.50	5.22
1.300	—	Garance d'Avignon	—	78. »	1.014. »
145	pintes de sang, la pinte à.....			».15	21.75
140	kilogrammes	Savon de Marseille, les 100 kilogrammes.....		60.45	84.63
7^k.500		Sel d'étain, les 100 kilogrammes.....		98.35	7.37
6^k.500		Eau forte (acide nitrique), les 100 kilogrammes.....		47.40	3.08
		Manœuvre (main-d'œuvre).....		»	248.10
		Combustible (bois et tourbe).....		»	256.50
		Intérêts, faux-frais, etc.....			
		Les 200 pièces.....		»	1.754.83
La pièce = 9 fr. 77 c. $^1/_4$.					
Prix de la façon, la pièce à 10 fr. 96 c., les 200 pièces.....					2.192. »
— de revient, — 9 77 —					1.954.83
Bénéfice par teinture..... 1 fr. 19 c.					237.17

§ XXXIII

PROCÉDÉS INDIQUÉS PAR FEU PERSOZ PÈRE (1846)

Le procédé ci-après, que nous empruntons au savant traité de M. Persoz, est reproduit presque textuellement dans l'ouvrage de M. P. Schutzenberger (1), publié en 1867:

(1) *Traité des matières colorantes*, t. II, p. 288.

« *Huilage.* — Pour 1.000 kilogrammes coton on emploie :

Huile tournante.....	585 à 650 kilogrammes.
Eau tenant en dissolution 9 à 10 kilogrammes de carbonate de potasse..	1.500 kilogrammes.

L'huile, l'eau et le carbonate de potasse, dans ces proportions, sont divisés en 3 parties égales dont on forme successivement, et au fur et à mesure des besoins, 3 parties de bain blanc, en incorporant peu à peu à l'huile la quantité de solution alcaline nécessaire pour produire une émulsion. C'est dans la première partie de ce bain blanc qu'on foularde le tiers des pièces à huiles; après cette opération, on les met en tas dans un lieu frais, on les y laisse durant dix à douze heures, puis on les sèche à l'étendage chaud à la température de 60 degrés.

« Pendant cette dessiccation, on commence l'opération sur le second tiers des pièces que l'on fait passer dans la deuxième partie de bain blanc, et, quand elles ont été foulardées, macérées et desséchées, on met en ouvrage le troisième tiers avec la troisième partie de bain blanc, c'est le moyen d'avoir un travail continu; car, tandis que des pièces récemment mattées sont en état de repos, d'autres sont à l'étuve et d'autres enfin sont foulardées de nouveau.

Après chaque placage en bain blanc, suivi d'un repos et d'une dessiccation, les pièces rentrent dans leur bain blanc respectif et y sont foulardées de nouveau. Dès que le bain vient à manquer, on ajoute soit un peu d'eau tiède, soit une certaine quantité de *bain blanc vieux* provenant des lavages, et l'on répète l'opération à plusieurs reprises selon la quantité d'huile qu'on désire fixer à l'étoffe.

« Après le quatrième bain, les pièces se trouvent déjà dans l'état de l'échantillon ci-après (Persoz, t. III, p. 192.):

Dégraissage. — Le nombre des bains blancs, toujours pratiqués de la même manière, c'est-à-dire suivis d'un repos et d'une dessiccation, est le plus ordinairement de sept ou huit, puis on procède au dégraissage en faisant macérer les pièces à deux reprises et pendant vingt-quatre heures dans une solution de carbonate de potasse à 2 degrés Baumé. Le liquide qu'on en retire par expression constitue le bain blanc vieux qui rentre dans les opérations de l'huilage. Les pièces, rincées avec soin, sont alors dans l'état ci-après et prêtes à recevoir l'engallage. (Voir l'échantillon, Persoz, t. III, p. 193.)

« *Engallage* ou *mordançage.* — Cette opération se donne ici en deux fois :

« La première, avant le premier *garançage* ou *retirage;* la seconde, après ce *retirage* ou avant le *dernier garançage.*

« On épuise par l'eau, en les y faisant bouillir à plusieurs reprises, 10 kilogrammes noix de galle en sorte et concassée; on ajoute au produit de cette décoction la quantité de liquide nécessaire pour former du tout environ 300 litres dans lesquels on dissout à chaud 16 kilogrammes d'alun, et l'on introduit cette liqueur chaude dans le foulard en la maintenant à la température d'environ 70 degrés pendant tout le temps qu'on fait passer les pièces dans ce bain. Cette quantité de liquide gallo-aluminique suffit presque pour mordancer la moitié de l'étoffe en traitement, c'est-à-dire 500 livres de coton. En sortant les pièces du foulard, on les suspend deux jours dans un étendage chauffé à la température de 45 degrés, et on les passe ensuite dans un bain de craie concentré et chauffé, en observant à cet égard tout ce que nous avons dit à l'occasion du bousage. Comme il y a sur la toile une forte proportion d'alun non décomposé, et dont la base n'y devient adhérente que par l'intervention des substances saturantes, si les pièces étaient plongées inégalement dans ce bain, il y aurait nécessairement, par suite des infiltrations et des coulages, des zones qui détruiraient tout le mérite d'un beau fond rouge. La fixation du mordant achevée, le tissu est lavé et se présente dans l'état ci-après. (Persoz, t. III, p. 194.)

Teinture. — La teinture se fait sur dix pièces à la fois avec des proportions de garance qui varient, suivant la largeur et la longueur de ces pièces, depuis 6, 7, 8, jusqu'à 9 kilogrammes pour chacune. Comme dans le procédé précédent, on divise la garance en deux parties égales.

Celle qui doit servir au premier garançage ou retirage est délayée avec la quantité d'eau nécessaire, 15 à 1,800 litres, et l'on introduit les dix pièces dans ce bain tiédi, où on les maintient durant trois heures en élevant progressivement la température durant deux heures trois quarts pour arriver à l'ébullition, qu'on ne doit pas prolonger plus d'un quart d'heure. Au sortir de ce bain, le tissu est lavé, puis soumis à l'action des machines à nettoyer, rincé et desséché. (Échantillon 95, t. III, p. 195.)

Deuxième engallage ou *alunage.* — A la suite de ce premier garançage, on immerge de nouveau dans la préparation gallo alluminique, on dessèche et l'on fait passer en craie comme dans le premier engallage. (Échantillon 96, t. III, p. 195.)

Seconde teinture. — On donne cette teinture comme la précédente, en employant le restant de la garance, mais sans addition de craie, dont les pièces conservent une assez forte proportion. (Échantillon 97, t. III, p. 196.)

Premier avivage. — Ce premier avivage, de même que les suivants, se donne dans la chaudière close, remplie aux deux tiers d'une eau dans laquelle on fait dissoudre :

Savon.....	6 kilogrammes.
Carbonate de potasse.....	1k.50

« On doit maintenir à l'ébullition durant huit heures. (Échantillon 98, t. III, p. 196.)

Deuxième avivage. — Il se donne avec:

Savon.....	6k.5
Sel d'étain.....	0k.375

Les pièces en sortent dans l'état ci-après. (Échantillon 99, t. III, p. 197.)

« *Troisième avivage.* — Il est le même que le précédent, le rouge est plus dépouillé, la nuance vire plus à la teinte feu. (Éhantillon 100, t. III, p. 197.)

« Après ce troisième avivage, qui ne se donne qu'à des rouges corsés et vifs, on expose pendant quelque temps les pièces à l'air, et on leur donne même, avant cette exposition, un passage en son qui contribue à dépouiller la couleur et à en rehausser l'éclat; le rouge est alors terminé. (Échantillon 101, t. III, p. 198.)

Le procédé que nous venons d'indiquer a subi entre certaines mains quelques légères modifications; ainsi, comme une longue expérience a prouvé que l'huile se fixe mieux au tissu lorsque la dessiccation n'en est pas trop prompte, il est des fabricants qui, ne pouvant les exposer à l'air quand la saison n'est pas propice, entassent les pièces huilées dans un séchoir chauffé à 35 degrés, en ayant la précaution de les remuer de temps en temps pour qu'elles ne s'échauffent pas de manière à s'altérer. Une autre modification a été d'introduire dans le garançage, du sang de bœuf dans le rapport de 40 kilogrammes pour 100 de garance.

§ XXXIV

PROCÉDÉ DE M. FRIES DE GUEBWILLER (1846).

Huilage. — Le procédé suivant a été employé pendant longtemps et avec succès par M. Fries de Guebwiller, qui a eu l'obligeance de le communiquer à M. Persoz.

« Les calicots destinés à cette fabrication étaient lessivés à la chaux, passés en acide à 1 degré Baumé, dégorgés au clapeau, soumis à l'action d'une lessive de carbonate de soude (25 kilogrammes de soude pour 400 de lessive), et enfin dégorgés de nouveau et séchés.

« Pour le traitement de 100 pièces calicot trois quarts de 39 à 40 mètres (ou 3,960 mètres environ), on se servait de deux tonneaux A B, de 500 litres de capacité chacun. Dans le tonneau A on introduisait 400 litres d'eau tenant en dissolution 16k.5 de carbonate de potasse; dans le tonneau B; 87 kilogrammes huile tournante chauffée légèrement, quand on opérait en hiver, et à laquelle on ajoutait peu à peu, en remuant avec grand soin, la liqueur alcaline du tonneau A jusqu'à ce que l'huile formât une émulsion parfaite; alors on foulardait les pièces

dans cette émulsion, et, pourvu que l'opération fût faite avec soin, la quantité de bain blanc formée était suffisante pour les cent pièces. Celles-ci étaient ensuite mises en tas jusqu'au lendemain, ou exposées sur le pré si le temps était beau ; dans le cas contraire, séchées à l'étuve à une chaleur modérée qui ne possédait pas 40 degrés. En sortant de là elles étaient foulardées de nouveau dans un second bain blanc, exposées sur le pré, si le temps le permettait, sinon à l'étuve, qui cette fois était chauffée à 45 degrés.

« Ces deux bains blancs donnés, on réunissait dans le tonneau A ce qui restait du liquide du tonneau B, on le remplissait d'eau provenant du dégraissage, ou, à défaut, d'eau tenant en dissolution du carbonate de potasse marquant 2°. $^1/_2$ Baumé ; on mattait à cinq ou six reprises dans cette espèce de bain blanc, en ayant soin d'exposer les pièces sur le pré après chacune de ces opérations, on desséchait à l'étuve en portant graduellement la chaleur à 1 degré plus élevé sans dépasser toutefois 50 degrés ; après la dernière immersion, on maintenait à l'étuve, durant dix-huit à vingt-quatre heures, à une température comprise entre 40 et 50 degrés.

« *Dégraissage.* — En retirant les pièces de l'étuve, on les mettait dans un tonneau et on les arrosait de la quantité d'eau tiède (à 30 degrés) nécessaire pour les humecter ; alors un ouvrier les foulardait avec des sabots sans clous, les renversait à trois ou quatre reprises pour multiplier les points de contact, et enfin les exprimait en recueillant soigneusement le liquide lactescent qui s'en écoulait (*eau de dégraissage*). Après cette opération, on les soumettait à l'action des machines à nettoyer, pour les dégorger, jusqu'à ce que l'eau en sortît parfaitement claire, puis on les desséchait pour leur donner l'engallage ou mordançage suivant :

« *Premier engallage.* — Dans 200 litres d'eau on épuisait par une ébullition de quatre heures, 25 kilogrammes de noix de galle ; la décoction achevée, on laissait déposer la liqueur, on en prenait la partie claire à laquelle on ajoutait le volume d'eau nécessaire pour former 500 litres de décoction, et l'on y faisait dissoudre :

Alun épuré..... 50 kilogrammes. + Acétate de plomb..... 3^k.5

« On plaquait les pièces, à la machine à fouler, dans cette décoction gallo-aluminique chaude, mais en ayant la précaution de ne pas donner une trop forte pression. Lorsqu'elles étaient ainsi chargées de mordant, on les exposait dans un séchoir tempéré où on les laissait en repos pendant trois jours, après lesquels on les passait dans un bain de craie à 30 degrés, opération qui se faisait dans un baquet sur quatre pièces à la fois, auxquelles on donnait quatre doubles tours, en employant pour les quatre premières pièces 2 kilogrammes de craie et seulement 1 kilogramme pour chacune des quatre autres. Toutefois, pour qu'il ne s'accumulât pas trop de craie dans le bain, on devait le renouveler après qu'on y avait passé vingt-quatre pièces. Au sortir du bain on dégorgeait aux roues.

« *Premier garançage.* — Pour huit pièces trois quarts de 39 à 40 mètres on employait :

Garance paluds..... 32 kilogrammes.
Sumac de Sicile..... 2 —

« La température du bain de garance était dirigée de manière à atteindre, dans l'espace de deux heures et demie, l'ébullition à laquelle on le maintenait durant une heure, ce qui faisait trois heures et demie de teinture. Après le garançage, les pièces étaient rincées, dégorgées avec soin et séchées à l'air ou sur le pré.

« *Deuxième engallage ou alunage.* — On répétait exactement l'opération du premior engallage ; le mordant était le même, la seule précaution à prendre était de ne pas y faire passer les pièces à une température trop élevée ; on devait pouvoir tenir la main dans la solution sans en être incommodé. Alors on laissait reposer pendant trois jours, on passait en craie et l'on rinçait sans dégorger.

« *Second garançage.* — Il se donnait comme le précédent, puis on rinçait à l'eau courante.

Premier avivage. — Dans une chaudière close, contenant 1.500 litres d'eau, on faisait dissoudre :

Carbonate de potasse.....	8 kilogrammes.
Savon blanc.....	2 —

« On mettait dans ce liquide dix pièces huilées et garancées, on les maintenait en ébullition durant cinq heures, et en les retirant on les rinçait à l'eau courante.

« *Deuxième avivage.* — Toujours dans la même chaudière close, on mettait avec la même quantité d'eau et le même nombre de pièces :

Savon.....	8 kilogrammes.
Carbonate de potasse.....	1k.5
Sel d'étain.....	0k.500

« On portait à l'ébullition et l'on se maintenait à ce degré durant cinq ou six heures.

« *Troisième avivage.* — Dans la même quantité d'eau, on mettait seulement :

Savon.....	4 kilogrammes.
Carbonate de potasse.....	0k.375
Sel d'étain.....	0k.375

« Après cinq heures d'ébullition, on lavait les pièces à la sortie de la chaudière close, on les dégorgeait aux machines à laver, et on les exposait sur le pré durant huit à dix jours, en les retournant trois ou quatre fois par jour.

« Quand les pièces qui avaient subi ces diverses opérations étaient destinées à être vendues en fond uni, on les faisait passer dans une eau légèrement acidulée d'acide chlorhydrique, puis on les rinçait.

« Lorsqu'il s'agissait d'aviver des toiles peu huilées, on ne leur donnait que deux avivages :

« Le premier avec :

Savon.....	4 kilogrammes.
Carbonate de potasse.....	2k.5

« Le second avec :

Savon.....	4k.5
Sel d'étain.....	0k.375

« Telle était la marche que l'on suivait et les doses d'ingrédients que l'on employait pour une première partie des pièces ; pour les suivantes, on diminuait la proportion d'huile, et en même temps celle du carbonate de potasse, attendu qu'on utilisait les eaux du dégraissage des opérations précédentes ; c'était donc :

Pour la 2e partie :	Huile.....	16k.25
— 3e —	—	15 kilogrammes.
— 4e —	—	13 —

avec addition à l'eau du tonneau A, de 0k.190 de carbonate de potasse par chaque kilogramme d'huile introduite dans le tonneau B.

« Les deux derniers procédés que nous venons d'examiner ne diffèrent que par le degré de température auquel la dessiccation a lieu, par la quantité d'acétate de plomb ajoutée à l'alun pour le rendre plus apte à se fixer au tissu, enfin par l'addition de sumac au bain de garance. Ces différences cependant, toutes légères qu'elles paraissent, conduisent souvent, dans la pratique, à des résultats dont l'importance mérite d'être prise en considération. Du reste, si cette préparation essentiellement empirique du rouge turc s'est peu perfectionnée en France, c'est qu'à l'époque où cette couleur était en faveur, intéressé à produire de beaux rouges, on fabriquait sans s'inquiéter du prix de revient, sans chercher à réduire les proportions d'huile et de garance. Les choses ne pouvaient se passer ainsi dans un pays comme la Suisse où l'industrie n'est soutenue que par l'intelligence de celui qui l'exploite, encouragée que par les améliorations qu'il y introduit, et qui permettent à ses produits, malgré les conditions défavorables dans lesquelles il se trouve, de lutter partout avec ceux des autres

pays, aussi bien sous le rapport de la qualité que sous celui du prix. De là la supériorité reconnue dont jouissent depuis une vingtaine d'années les rouges turcs de cette partie de l'Europe, et en même temps les bas prix auxquels ils se vendent, car, tandis qu'anciennement on employait pour teindre de beaux rouges une quantité d'huile au moins égale à la moitié du poids de coton et un poids de garance au moins double de celui de ce dernier, cette quantité, pour ce qui est de l'huile, se trouve aujourd'hui réduite au quart du même poids ; d'autre part, pour la garance, il est des fabricants qui n'en emploient que 100 kilogrammes pour teindre 108 kilogrammes de coton, et, cependant, les produits ne laissent rien à désirer, ainsi qu'on peut en juger par l'échantillon 102, p. 203. (Persoz.)

(*La suite à la prochaine livraison.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 14 février 1876. — M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire dans la personne de M. G. Andral, membre de la section de médecine et de chirurgie; cette douloureuse nouvelle a été communiquée à l'Académie par une lettre de son fils, M. P. Andral, vice-président du Conseil d'État.

M. G. Andral est mort le dimanche matin 13 février. Il était le doyen de la section de médecine et de chirurgie, à laquelle il appartenait depuis l'année 1843.

M. G. Andral était né à Paris le 6 novembre 1797. Il fut reçu docteur en médecine en 1821, se présenta au premier concours d'agrégation en 1823, et fut nommé. Quelque temps après, il devint le gendre de Royer-Collard, dont l'influence et la popularité étaient alors à leur plus haut point. Appelé, en 1828, à la chaire d'hygiène, il fut promu, en 1839, à celle de pathologie interne.

M. G. Andral a été un des médecins les plus en réputation, mais non un des plus utiles de son époque. Dans les consultations, ses confrères ne tiraient pas grand profit de ses avis ; il doutait toujours et ne concluait à rien.

— M. le Président fait connaître à l'Académie qu'elle vient de perdre, en outre, dans la matinée, par une bien triste circonstance, le doyen de ses membres libres, M. le baron A.-P. Séguier.

M. Séguier, né le 3 juillet 1803, était le fils du premier président Séguier, mort en 1848. Doué d'une grande adresse et d'une rare aptitude, il passait pour un des hommes les plus versés dans la connaissance des machines et des procédés mécaniques de l'industrie. M. le baron Séguier avait été élu membre libre de l'Académie des sciences, le 21 janvier 1833. Il était le doyen de cette section bigarrée qui renferme un peu de tout et qui n'a pas droit de voter, section impuissante, puisqu'elle ne peut se reproduire. Depuis longtemps il est question de la fondre dans les autres sections, mais le *statu quo*, si cher aux Académies, continue à persister.

— Sur les éthers des hydracides ; par M. Berthelot.

— Sur la formation des amides; par M. Berthelot.

— Sur l'hyposulfite de potasse; par M. Berthelot.

— Mémoire sur l'approximation des fonctions de très-grands nombres et sur une classe étendue de développements en série (seconde partie) ; par M. G. Darboux.

— Vibrations d'un solide homogène, en équilibre de température. Mémoire de M. Félix Lucas.

— Des mouvements que produit le cœur lorsqu'il est soumis à des excitations artificielles. Note de M. Marey.

— M. le Président de l'Académie des beaux-arts consulte l'Académie des sciences sur la définition à donner dans son Dictionnaire au mot *chromatique*. La lettre du confrère sera renvoyée à la section de physique.

— Des écarts dans les lois relatives aux gaz. Note de M. D. Mendéléeff. — M. Radau, dans

la Revue de physique qu'il écrit pour le *Moniteur scientifique*, traitera cette question importante.

— Sur les rosalines isomères. Note de M. A. Rosenstiehl. — Il y a déjà tant d'aniline dans notre numéro, que nous renvoyons cette note à une prochaine livraison.

— Sur l'inactivité optique du sucre réducteur contenu dans les produits commerciaux. Note de MM. Aimé Girard et Laborde. — Réponse à une réclamation de M. Maumené.

— Sur un élément nouveau de la détermination des chimi-calories; par M. E.-J. Maumené.

— Sur un acide nouveau préexistant dans le lait de jument. Note de M. J. Duval, présentée par M. Ch. Robin. — « L'auteur démontre, par une analyse du lait de jument, que ce liquide, faiblement alcalin ou neutre, contient un principe immédiat que ne renferment pas les laits de ruminants, en quantité appréciable du moins. C'est un sel dont l'acide est cristallisable en groupes de petites aiguilles, non volatil sans décomposition, d'une odeur fragrante et d'une saveur particulière. Ses réactions, au contact de l'azotate d'argent, du perchlorure de fer et du chlorure d'or, etc., le distinguent de l'acide hippurique. Il est combiné à une base volatile que chasse la chaleur, ce qui fait que ce lait devient un peu acide par son ébullition prolongée. Cette base est peut-être une ammoniaque composée, mais n'est pas l'ammoniaque proprement dite. M. Duval donne le nom d'*acide équinique* à ce composé chimique naturel nouveau. »

— Sur l'aptitude qu'ont les huîtres à se reproduire dès la première année. Note de M. Z. Gerbe, présentée par M. Ch. Robin.

— Réponse à une Note précédente de M. Arm. Gautier, relative au rôle de l'acide carbonique dans la coagulation du sang; par MM. E. Mathieu et V. Urbain.

— Description du diplomètre. Note de M. Landolf, présentée par M. Becquerel.

— Sur l'origine et le mode de génération des tourbillons atmosphériques, et sur l'unité de direction de leur mouvement giratoire. Note de M. Cousté, présentée par M. Ch. Sainte-Claire Deville.

— M. Sacc transmet à l'Académie quelques documents recueillis par lui, au Texas, sur le traitement employé contre la morsure des crotales, et sur la conservation de l'irritabilité musculaire chez la tortue de mer, après la mort.

L'auteur dit avoir été témoin de la guérison d'un jeune homme de seize ans, mordu à la cheville droite par un *crotalus horridus*, qu'on nomme, dans le pays, *copperhead*. L'enflure ayant déjà gagné la hanche, on appliqua sur la plaie un onguent formé avec des oignons broyés et du sel en poudre fine; on fit ensuite avaler au blessé un verre de whisky. Après quelques heures de sommeil, on put constater que la plaie était profonde, mais l'enflure avait disparu, excepté autour de la morsure. Ce traitement est celui qu'on emploie d'ordinaire; il est toujours efficace. M. Sacc dit avoir fait usage lui-même avec succès, en 1852, du sel marin délayé dans un peu d'eau, pour faire disparaître, en très-peu d'instants, l'enflure de la langue déterminée par la piqûre d'une guêpe.

Le second fait signalé par l'auteur est relatif à la conservation de l'irritabilité des masses musculaires de la tortue de mer. L'animal ayant été complétement dépecé, le contact d'une masse musculaire avec un plateau de cuivre détermine des contractions qui l'en font sortir. Une heure après, le contact de l'acétate de soude en poudre produit encore des soubresauts capables de projeter le sel à distance.

— M. Chapelas adresse le tableau des observations d'étoiles filantes faites par lui pendant le mois de janvier 1876.

La séance est levée à trois heures trois quarts.

Séance du 21 février. — M. le Président annonce la perte douloureuse qu'elle vient de faire dans la personne de M. Ad. Brongniart, doyen de la section de botanique. Ses obsèques ont eu lieu aujourd'hui même, 21 février.

M. Ad. Brongniart était né à Paris, le 14 janvier 1801. Il était le fils d'Alexandre Brongniart, le minéralogiste, petit homme sec et qu'on reconnaissait à son nez toujours rouge. Il était professeur au Muséum, et quand il faisait son cours dans les galeries (nous avons suivi son cours), comme il ne connaissait pas les minéraux, c'était M. Delafosse, alors aide-naturaliste,

qui les lui passait et le soufflait. Son fils, aujourd'hui décédé, s'est surtout occupé des végétaux fossiles. C'était une nature langoureuse, incapable de faire du mal à une mouche et de nuire à personne. Dans sa jeunesse il n'eut qu'une seule passion : il aima à en perdre le boire et le manger la femme qu'il épousa et qui lui a survécu.

M. Ad. Brongniart remplaça au Muséum Desfontaines dans sa chaire de botanique, en 1833, et un peu plus tard dans son fauteuil de membre de l'Académie des sciences.

— Observations méridiennes des petites planètes, faites à l'Observatoire de Greenwich, etc. Communication de M. Le Verrier.

— Théorèmes relatifs au déplacement d'une figure plane dont deux points glissent sur deux courbes d'ordre et de classe quelconques; par M. Chasles.

— Remarques au sujet des lois des tempêtes; par M. Faye.

— Discussion sur le feu grisou. Rien d'important et de pratique. Discussion oiseuse soutenue par des savants qui sont incompétents dans la question. Aussi le *Compte-rendu* a supprimé en partie la discussion.

— Sur le pouvoir rotatoire du styrolène; par M. Berthelot.

— Sur l'invariabilité des grands axes des orbites des planètes; par M. F. Tisserand.

— Rapport sur un appareil de M. Vinot, servant à reconnaître les étoiles; par M. d'Abbadie.

— Sur les principes qui doivent présider à la construction des logements en commun (hommes et animaux). Mémoire de M. Tollet, présenté par M. Bouley.

— M. le ministre de l'instruction publique invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats pour chacune des trois chaires suivantes, actuellement vacantes au Muséum d'histoire naturelle :

1° Chaire de zoologie (annélides, mollusques et zoophytes), laissée vacante par le décès de M. Deshayes;

2° Chaire de minéralogie, laissée vacante par l'admission à la retraite de M. Delafosse;

3° Chaire de zoologie (mammifères et oiseaux), devenue vacante par la démission de M. H. Milne-Edwards.

— Du coefficient de dilatation de l'air sous la pression atmosphérique. Note de MM. Mendéléeff et N. Kaiander.

— Sur certains points remarquables des aimants. Note de M. R. Blondlot, présentée par M. Jamin.

— Composition de la matière noire que l'on obtient en calcinant le ferrocyanure de potassium; par M. A. Terreil. — Voici le dernier paragraphe de la Note de M. Terreil : « Il résulte des observations que je viens de résumer : que la matière noire obtenue dans la calcination du ferrocyanure de potassium à une haute température n'est point un carbure de fer à proportions définies, mais bien un mélange contenant, dans un grand état de division, du fer à l'état de fonte, de l'oxyde de fer magnétique, du carbone libre et une petite quantité de cyanure de potassium que les lavages à l'eau n'enlèvent pas. »

— Sur la formation des acides anhydres de la série grasse et de la série aromatique, par l'action de l'acide phosphorique sur leurs hydrates. — Note de MM. H. Gal et A. Etard, présentée par M. Cahours.

— Sur les produits d'action du chlorure de chaux sur les amines. Deuxième Note de M. J. Tscherniak, présentée par M. Wurtz.

— Réponse à la réclamation de M. F. Plateau au sujet de la digestion des insectes. Note de M. Jousset.

— M. C. Husson adresse quelques détails sur le procédé à suivre pour reconnaître, au moyen du sulfate de soude, la résistance des pierres à la gelée.

— M. P. Beyris adresse une Note relative à un siphon disposé de manière à pouvoir être facilement amorcé.

— M. Chasles présente les livraisons juillet et août 1875 du Journal de M. le prince Boncompagni et plusieurs autres brochures.

Séance du 28 février. — Rapport sur le Mémoire publié par M. le capitaine Noble,

de l'artillerie anglaise, et par M. Abel, membre de la Société royale de Londres, par MM. le général Morin et Berthelot. — L'important travail dont MM. Noble et Abel ont adressé un exemplaire à l'Académie est la suite et le complément des études déjà publiées en 1868 par le premier de ces savants expérimentateurs, en sa qualité de rapporteur de la *Commission des substances explosives*, créée en Angleterre pour l'examen des questions qui se rattachent aux effets des poudres.

Le cadre des recherches entreprises par les auteurs s'est considérablement agrandi, et ils ont embrassé, dans le Mémoire qu'ils viennent de publier, les plus difficiles questions qui se rattachent à la balistique intérieure des bouches à feu et aux réactions chimiques auxquelles donne naissance l'explosion de la poudre. Le général Morin, rapporteur, donne ensuite une analyse des importantes recherches auxquelles ces deux expérimentateurs se sont livrés et des remarquables résultats qu'ils ont obtenus, et termine son rapport, on ne plus substantiel, par ces lignes justifiant quelques critiques :

« Par cette analyse trop succincte de l'important travail que MM. Noble et Abel ont soumis au jugement de l'Académie, on peut voir que, malgré certaines critiques auxquelles nul travail humain ne saurait échapper, l'ensemble de leurs recherches n'en constitue pas moins une œuvre capitale propre à jeter un grand jour sur toutes les questions qui se rattachent aux effets des poudres.

« Si le savant Mémoire de MM. Noble et Abel n'était pas déjà imprimé en anglais, vos commissaires auraient proposé à l'Académie d'en ordonner l'insertion dans le *Recueil des savants étrangers* (ce qui aurait certainement mieux valu que les rapports des délégués sur le Phylloxera), mais cette publication ayant eu lieu, ils se bornent à demander à la Compagnie d'accorder son approbation à cet important travail, et de remercier les auteurs de lui en avoir accordé communication. »

Les Mémoires des deux savants anglais occupent la moitié du dernier volume des *Transactions philosophiques*. On pourra en prendre connaissance à la bibliothèque de la Société d'encouragement.

— Sur l'explosion de la poudre; par M. Berthelot. — Quoique ayant signé le rapport du général Morin comme membre de la Commission, l'auteur n'en croit pas moins devoir rectifier, pour son compte particulier de chimiste, une opinion des savants auteurs contraire à ce que l'on sait en chimie.

D'après MM. Noble et Abel, il existe des variations excessives dans les proportions des produits principaux de la poudre : carbonate, sulfate, sulfure, hyposulfite de potasse et oxyde de carbone, ainsi que dans la nature des produits accessoires (sulfocyanure, carbonate d'ammoniaque, gaz des marais, hydrogène, etc.); ces circonstances indiquent la complexité et l'état inachevé des métamorphoses; elles résultent à la fois de la brièveté du temps pendant lequel les réactions s'exercent et du défaut d'homogénéité offert par le simple mélange des composants de la poudre. Ces variations ne paraissent influer d'une manière notable ni sur la force de l'explosion, ni sur la chaleur dégagée, mais elles s'opposent à toute représentation chimique générale de la métamorphose produite par l'explosion.

Après avoir discuté chacun des points ci-dessus, M. Berthelot termine ainsi dans son paragraphe 13 : « Résumons-nous. L'explosion de la poudre donne d'abord naissance à tous les corps possibles, c'est-à-dire à tous les corps stables dans les conditions de l'expérience, qui sont principalement le sulfure, le sulfate, le carbonate potassique, ainsi que l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'azote et la vapeur d'eau. Ces corps prennent naissance dans des proportions relatives qui varient avec les circonstances locales de mélange et d'inflammation. S'ils restaient en contact pendant un temps suffisant, ils éprouveraient des actions réciproques capables de les amener à un état unique, celui qui répond au maximum de chaleur dégagée, c'est-à-dire l'état de sulfate et d'acide carbonique, d'après l'équation :

$$AzO^6K + S + 3C = SO^4K + CO^2 + Az + 2C$$

mais le refroidissement subit qu'ils éprouvent ne permet pas à cet état de se réaliser. Cependant chacun de ces produits n'en est pas moins formé suivant une loi régulière, et la transformation chimique de la poudre est exprimée dans tous les cas par un système simultané d'équations très-simples. »

— Recherches sur un sulfate qui paraît contenir un nouvel oxyde de manganèse; par M. Frémy. — Tous les chimistes connaissent le liquide d'un rouge vineux qui se forme, dans la préparation de l'oxygène, lorsque l'acide sulfurique concentré agit sur le peroxyde de manganèse.

La constitution de ce composé étant encore incertaine, j'ai cherché à le produire d'une manière différente, car tel qu'on l'obtient par l'action directe du peroxyde de manganèse sur l'acide sulfurique, il est d'une grande instabilité. Ayant cru reconnaître qu'il devait avoir pour base un oxyde qui se placerait, par son degré d'oxydation, entre le protoxyde et le sesquioxyde de manganèse, j'ai eu alors la pensée, pour le produire, de faire agir un sel de sesquioxyde de manganèse sur un sel de protoxyde. Dans ces conditions, le sel que je voulais étudier s'est formé de la manière la plus régulière et la plus facile; je l'ai même obtenu à l'état cristallisé.

Pour engendrer ce sel, j'ai préparé d'abord le sulfate de sesquioxyde de manganèse en traitant le permanganate de potasse par un excès d'acide sulfurique trihydraté. — L'acide permanganique qui, dans cette réaction, est isolé sous forme huileuse, se décompose peu à peu, dégage de l'oxygène et finit par produire du sulfate de sesquioxyde de manganèse qui colore la liqueur en jaune.

En versant dans ce liquide, qu'il faut laisser en grand excès et qui doit rester très-acide, une dissolution saturée de sulfate de protoxyde de manganèse, on obtient immédiatement une liqueur colorée en rouge vineux, qui laisse déposer des tables hexagonales peu solubles dans l'acide sulfurique; ces cristaux sont déliquescents et décomposés par l'eau, par la chaleur et par le papier ; on ne peut donc les dessécher et les purifier qu'au moyen de la porcelaine dégourdie.

Le sel qui se produit dans les conditions que je viens d'indiquer est précisément celui que je cherchais; c'est lui qui prend naissance dans la réaction de l'acide sulfurique sur le peroxyde de manganèse.

C'est probablement ce corps qui se forme lorsqu'on introduit du sesquioxyde de manganèse dans une dissolution acide de sulfate de manganèse; les chimistes qui ont constaté sa production lui ont donné le nom de sulfate manganéso-manganique.

— Sur l'influence que la terre végétale exerce sur la nitrification des substances azotées d'origine organique employées comme engrais; par M. Boussingault. — Des expériences comparatives, qui n'ont point duré moins de cinq années, ont démontré que l'oxydation de l'azote des matières organiques est influencée d'une manière positive par la présence de la terre végétale.

— Sur le feu grisou. M. Faye revient sur son opinion qu'il serait possible d'enflammer le gaz hydrogène protocarboné dans les parties supérieures des galeries, avant qu'il ait eu le temps de se diffuser avec l'air. — M. Berthelot fait observer que, dans les cas spéciaux où l'inflammation locale d'une nappe de grisou serait possible, elle exposerait à l'incendie de la mine, accident des plus redoutables.

— Sur les méthodes en météorologie; par M. Charles Sainte-Claire-Deville.

— Proposition faite par Bouguer, en 1726, pour faire relever, sur les journaux de tous les navires, par les professeurs d'hydrographie, les renseignements utiles à la navigation. Communication de M. de la Gournerie. — Le mouvement scientifique considérable dont la Météorologie est maintenant l'objet, a été provoqué principalement par des travaux faits d'après des données recueillies dans des journaux de bord, et pour la réunion desquelles on a suivi une marche analogue à celle qu'un siècle auparavant Bouguer avait indiqué, à Maurepas, dans une lettre, en date du 1er janvier 1726, conservée dans les archives de la marine. Le *Compte rendu* reproduit cette lettre.

— M. Dupuy de Lôme présente, au nom de M. Ledieu, un ouvrage qu'il vient de publier sous le titre *Les nouvelles Machines marines*. Il fait un grand éloge de ce livre remarquable qui vient compléter de la manière la plus heureuse son premier traité *Sur les Appareils à vapeur de navigation*.

— Rapport sur un Mémoire de M. Alb. Le Play, relatif à un système d'irrigation des prai-

ries, au moyen des eaux pluviales dans les terrains montagneux et imperméables du Limousin; par M. Hervé-Mangon.

— Note sur le cercle méridien de l'Observatoire impérial de Rio-Janeiro; par M. Liais.

— Le cœur éprouve, à chaque phase de sa révolution, des changements de température qui modifient son excitabilité. Note de M. Marey.

— Sur l'huile d'*elæccocca* et sur sa modification solide, produite par l'action de la lumière. Note de M. S. Cloez, présentée par M. Chevreul. — Dans une première communication sur l'huile d'*elæccocca*, j'ai signalé la modification curieuse que la lumière fait éprouver à cette substance, sous l'intervention de l'oxygène ou d'un corps étranger quelconque. L'huile, extraite à froid par la pression des graines récentes décortiquées, reste liquide indéfiniment dans l'obscurité, même à une température inférieure à zéro; mais vient-on à l'exposer au soleil, dans un tube fermé à la lampe, de manière à empêcher l'accès de l'air, on voit le liquide se concréter peu à peu; au bout de deux ou trois jours, il a acquis une consistance butyreuse, et son point de fusion s'élève finalement à 32 degrés environ. Ce sont les rayons les plus réfrangibles du spectre qui paraissent produire la modification, autant qu'on en peut juger par l'emploi d'écrans transparents, colorés en jaune et en violet.

L'acide gras solide retiré de la saponification de l'huile d'*elæococca* est une espèce chimique nouvelle, douée de propriétés particulières nettement définies. Je le désigne sous le nom d'*acide margarolique*.

L'acide margarolique cristallise en lamelles rhomboïdales; il fond à 48 degrés, etc.

— Moyen de prévenir les explosions du feu grisou par l'emploi, *a tergo*, de l'air comprimé; par M. Buisson.

— M^me^ veuve Dupin adresse, pour la bibliothèque de l'Institut, un exemplaire complet, en huit volumes, d'un ouvrage du baron Ch. Dupin, *sur la force productive des nations*. C'est probablement l'édition de la Commission française à Londres, en 1851, dont le dernier volume, attendu depuis si longtemps, est enfin sorti des presses de l'imprimerie nationale.

— M. L. Gruner prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place d'académicien libre, laissée vacante par le décès de M Séguier.

— M. Lévèque, de l'Académie des sciences morales et politiques, fait hommage à la Compagnie d'un ouvrage intitulé : *Histoire de la philosophie moderne dans ses rapports avec le développement des sciences de la nature*, par M. Fernand Papillon. Notre confrère M. Lévêque, dit M. Dumas, se rendant au désir de la famille de l'auteur, qu'il honorait d'une paternelle amitié, a donné tous ses soins à la publication de cette œuvre posthume d'un jeune savant qui avait partagé sa vie entre l'étude des sciences d'observation et celle de la philosophie. L'ouvrage n'est pas terminé, mais le plan excellent selon lequel il était conçu et la ferme intelligence qui préside à toutes les appréciations ne peuvent qu'ajouter aux regrets inspirés par la mort prématurée du sympathique auteur de cette histoire. L'influence de ce précis sera sérieuse sur la jeunesse, qui aurait trouvé en M. Fernand Papillon un de ses meilleurs guides et sur l'enseignement des sciences, auquel, même incomplet, son ouvrage donnera une utile direction.

M. Fernand Papillon était, nos abonnés doivent se le rappeler, un de nos collaborateurs les plus sympathiques et nous ne pouvons que les renvoyer à ce que nous disions de lui en annonçant sa mort à nos lecteurs. (Voir *Moniteur scientifique*, janvier 1874, p. 94.)

— Note sur le tracé des engrenages par arcs de cercle; perfectionnement de la méthode de Willis. Note de M. H. Léauté, présentée par M. Rolland.

— Sur quelques combinaisons du titane (deuxième note); par MM. C. Friedel et J. Guerin.

— Sur la sulfophénylurée. Note de M. Ph. de Clermont, présentée par M. Henri Sainte-Claire-Deville.

— Réponse à la dernière Note de M. F. Glenard, relative au rôle de l'acide carbonique dans le phénomène de la coagulation spontanée du sang; par MM. Mathieu et Urbain.

— Note sur le sucre réducteur des sucres bruts. Note de M. A. Muntz, en réponse à M. Maumené.

— Sur les propriétés antiseptiques du borax; par M. Schnetzler.

« Dans une lettre du 25 décembre 1875, M. Arthur Robottom, de Birmingham, me rend

compte d'un voyage exécuté par lui dans la Sierra-Nevada et la Californie, dans le but de découvrir des matières premières pour l'industrie et le commerce. Dans la Californie méridionale, il a reconnu un gisement de borate de soude, accompagné de borate de chaux et de sulfate de soude. La terre contenant le borax est transportée par des ouvriers chinois dans des chaudières en fer, où elle est soumise à l'ébullition avec de l'eau pendant six heures. La solution assez concentrée est versée dans des vases de fer, dont les parois se couvrent bientôt d'une croûte cristalline de 3 pouces d'épaisseur. La matière ainsi obtenue est expédiée à San-Francisco et de là à Liverpool. Elle contient, sur 100 parties, 99.75 de borate de soude et 0.25 d'impuretés. On l'emploie sans la raffiner dans plusieurs industries en Angleterre, entre autres dans les fabriques de porcelaine. Pour lui donner meilleure apparence, on la fait cristalliser une seconde fois. Notre voyageur assure que le gisement peut fournir des millions de tonnes, et qu'il s'agit seulement de trouver les vraies applications du borax.

« Voici maintenant un fait frappant, en faveur des propriétés antiseptiques du borax. En explorant les environs d'un lac où il avait trouvé le gisement dont j'ai parlé, M. Robottom rencontra le cadavre d'un cheval gisant dans une couche de terre à borax. L'animal avait séjourné là pendant quatre mois environ. Malgré les fortes chaleurs qui règnent dans ces contrées (115° Fahrenheit ou 45° centigrades), le cheval ne répandait aucune mauvaise odeur ; sa chair était parfaitement fraîche, la pupille de l'œil était claire et brillante (*clear and bright*), le poil était souple et bien attaché à la peau (1).

« Dans la station laitière de Lodi (Italie), MM. L. Manetti et G. Musso ont fait quatre séries d'expériences sur l'emploi de l'acide salicylique : 1° dans la conservation du lait ; 2° la séparation de la crème ; 3° la conservation du beurre ; 4° la préparation du fromage par la présure ordinaire. Voici la conclusion à laquelle sont arrivés les auteurs : l'emploi de l'acide salycilique dans l'industrie laitière, sauf dans la conservation du beurre, n'a point d'avenir (il en a beaucoup, au contraire), d'autant moins que le *borax*, qui est à meilleur marché et plus facile à employer, présente les mêmes avantages que l'acide salicylique. »

— Sur un nouveau genre d'entomostracés fossiles, provenant du terrain carbonifère de Saint-Etienne. Note de M. Charles Brongniart, présentée par M. Milne-Edwards.

— Sur l'oscillation de la mi-novembre dans l'Amérique. Note de M. G. Hinrichs, présentée par M. Charles Sainte-Claire-Deville.

— Du mouvement dans les poils et les laciniations foliaires du *Drosera rotundifolia* et dans les feuilles du *Pinguicula vulgaris;* par M. Ed. Heckel.

— Sur la fabrication des superphosphates destinés à l'agriculture; par M. A. Millot.

Cette Note très-importante nous rappelle que l'Académie a un rapport à faire sur plusieurs Notes semblables; est-ce parce que la question est difficile que Messieurs les commissaires s'abstiennent ? La question intéresse cependant l'agriculture au premier chef et il ne manque pas de bons chimistes dévoués à l'agriculture dans la section.

— Les combustions météoriques. Note de M. W. Fonvielle.

— Réclamation de priorité concernant le mécanisme d'une lampe électrique présentée par M. Girouard. Lettre de M. J.-E. Abadie à M. le Secrétaire perpétuel.

« Je lis, dans le *Compte-rendu* de la séance du 24 janvier dernier, la description d'une lampe électrique de M. E. Girouard, présentée par M. du Moncel, et dont le mécanisme moteur est composé de deux mouvements d'horlogerie distincts, bien que commandés par un seul balancier. Je tiens à constater que, dès le mois de novembre 1868, j'avais remis à M. E. Ducretet, constructeur de l'appareil de M. Girouard, un dessin de ce dispositif, et que M. Ducretet ne l'a appliqué à ce régulateur qu'après m'en avoir demandé l'autorisation. »

— M. Toselli adresse une formule nouvelle, permettant de trouver la quantité de glace que l'on peut produire, en cinq minutes, dans ses glacières à récepteur multiple.

Séance du 6 mars. — Note sur les opérations géodésiques entreprises au Brésil ; par M. le général Morin.

---

(1) Dans notre *Annuaire complémentaire* pour 1875 (Annuaire Méhu), on trouvera, page 388, le mode de conservation des viandes au moyen de l'acide borique rendu plus soluble par un peu de borax. Dr Q.

— Transformation de l'astronomie nautique, à la suite des progrès de la chronométrie; par M. Yvon Villarceau.

— Sur les chemises de vapeur des cylindres des machines; par M. H. Résal.

— Sur les variations ou inégalités périodiques de la température [onzième Note (suite)]; par M. Charles Sainte-Claire Deville.

— Sur une simplification nouvelle de la loi fondamentale de l'électrodynamique; par M. R. Clausius.

— De l'absorption des bicarbonates par les plantes dans les eaux naturelles; par M. A. Barthelemy.

— M. Dupuy de Lôme présente un Mémoire de M. Bertin, ingénieur de la marine.

— M. Andrade adresse la théorie et le dessin d'un nouveau régulateur pour les machines à vapeur.

— M. de Rostaing adresse une Note sur les propriétés antiseptiques de la garance.

— Méthodes de transformations fondées sur la conservation d'une relation invariable entre les dérivés de même ordre; par M. J.-N. Haton de la Goupillière.

— Démonstration géométrique d'une relation due à M. Laguerre; par M. A. Mannheim.

— Sur la photométrie des étoiles et la transparence de l'air; par M. Ch. Trépied.

— Analyse des fumées blanches d'un haut-fourneau des environs de Longwy; par M. L. Gruner. — Les minerais traités dans l'usine de M. le baron d'Adelsward, à Longwy, proviennent de l'oolithe ferrugineuse à gangue argilo-calcaire. On les fond au coke, dans un haut-fourneau très-élevé, en se servant de vent chauffé à la température de 500 à 600 degrés, dans un appareil en briques (système Whitwell). On cherche à imprimer au haut-fourneau une allure très-chaude, afin d'obtenir des fontes noires ou grises très-graphiteuses, analogues à celles des usines d'Écosse.

Grâce à cette allure si chaude, il s'échappe de l'avant-creuset, à l'époque des coulées, une fumée extrêmement dense qui couvre en très-peu de temps tous les murs de l'usine d'une épaisse couche pulvérulente blanche. N'ayant jamais vu, dans aucune forge, de fumées aussi abondantes, il m'a semblé intéressant d'analyser ce dépôt.

L'analyse de cette poudre farineuse a donné, traitée par l'eau, une partie soluble composée de sulfate, carbonate et chlorure de potassium, et une partie insoluble composée surtout de silice, de chaux, alumine, etc.

L'origine de cette silice farineuse ne saurait être douteuse; on sait que toutes les fontes sulfo-siliceuses dégagent à chaud du sulfure de silicium qui se transforme à l'air humide en silice blanche fibreuse.

— Action de l'oxygène électrolytique sur la glycérine ; par M. Ad. Renard.

— Note sur l'action calorifique de certaines régions du cerveau (appareils vaso-moteurs situés à la surface hémisphérique); par MM. Eulenburg et Landois.

— De l'action des sels biliaires sur le pouls, la tension, la respiration et la température; par MM. V. Feltz et E. Ritter. — M. Bouillaud prend la parole au sujet de cette Note, afin de témoigner toute sa satisfaction pour des recherches qui viennent expliquer des phénomènes qu'il a eu souvent occasion d'observer dans sa pratique médicale.

— Sur le rôle du bulbe artériel chez les poissons. Note de M. G. Carlet, présentée par M. Milne-Edwards.

— M. Maumené, un chimiste très-*canulant*, revient sur son sucre inverti et met en cause M. Dubrunfaut, qui se gardera bien de lui donner la réplique, car, avec M. Maumené, on n'en a jamais fini.

M. Larrey présente, de la part de M. le général Barnes, chirurgien de l'armée des États-Unis d'Amérique, un volume récemment publié en anglais et intitulé : *Rapport sur l'hygiène de l'armée des États-Unis, avec la description des postes militaires.*

— L'Académie procède à la formation d'une liste de deux candidats, qui doit être adressée au ministre de l'instruction publique, pour les places de professeur aux trois chaires vacantes au Muséum et dont nous avons parlé plus haut.

Pour la chaire de zoologie, vacante par la démission de M. H. Milne-Edwards :

M. Alphonse Milne-Edwards obtient..... 47 suffrages.
M. Oustalet..... 1 —

Il y a 2 billets blancs.

M. Alphonse Milne-Edwards est donc porté comme premier candidat.

Pour le second candidat, M. Oustalet obtient 49 suffrages et est désigné comme second candidat.

Pour la chaire de minéralogie, vacante par la mise à la retraite de M. Delafosse, M. Descloizeaux obtient 39 suffrages et il y a 1 billet blanc.

M. Descloizeaux est donc porté comme premier candidat.

Pour le choix du second candidat, M. Jannetaz obtient 41 suffrages. Il y a encore un billet blanc.

L'Académie a renvoyé à une autre séance la nomination du troisième candidat qui lui était demandée par le ministre. Or, M. Henri Vivien, rédacteur de la CHRONIQUE SCIENTIFIQUE du *XIX^e siècle*, fait, au sujet de cette remise, une grande confidence à ses lecteurs, dans le numéro du mercredi 8 mars. Cette longue personnalité en trois colonnes met en scène beaucoup d'honorables personnages et raconte des intrigues souterraines auxquelles nous renvoyons nos lecteurs, tout en les prévenant que *ce n'est pas amusant*.

Nous aimons mieux leur recommander l'article de FRANCISQUE SARCEY, inséré dans le même numéro du *XIX^e siècle*, 8 mars, article consacré tout entier à l'ABBÉ MOIGNO et qui se trouve en belle page, 1re page, 4e colonne, avec un titre superbe : LA SCIENCE CLÉRICALE. C'est une réponse à l'article sur le miracle de Josué, pondu dernièrement dans *Les Mondes* et destiné probablement, dans l'esprit de son auteur, à faire rapporter sa mise à l'*Index*.

Ce qui le prouverait, c'est que la dissertation des *Mondes* a été reproduite dans l'*Univers*, journal certainement plus lu à la cour du Pape que les chers *Mondes*.

Nous renvoyons donc à la critique de Sarcey et n'en donnerons que la conclusion :

« Pauvre abbé Moigno ! Que de mal il s'est donné en pure perte ! Quand il arrive au bout de son article, il n'en est pas moins réduit à dire :

« Pour moi, je ne discute pas, j'adore. »

Eh bien ! mon ami, tu aurais pu commencer par là et t'épargner une peine inutile.

Si tu es déterminé à croire que Dieu a dérangé les lois de la nature et le mouvement du monde pour donner à quatre ou cinq cents Juifs le loisir d'égorger une douzaine de Gabaonites, à quoi bon toutes ces raisons, qui n'en sont pas ?

Il n'y en a qu'une à donner : Dieu le voulait ainsi, et, le voulant, il l'a fait, puisqu'il est tout-puissant.

Mais ne mêlons point la science à ces légendes.

La *Bible* et la science n'ont rien de commun l'une avec l'autre. »

Séance du 13 mars. — Observations de la lune faites aux instruments méridiens de l'Observatoire de Paris pendant l'année 1875. Communication de M. LE VERRIER.

— Deuxième Note sur la transformation de l'astronomie nautique, à la suite des progrès de la chronométrie ; par M. YVON VILLARCEAU.

— Observations de température faites à des profondeurs variant de 1 à 36 mètres sous le sol, et résumé de dix années d'observations ; par MM. BECQUEREL et EDM. BECQUEREL.

— Sur la siliciuration du platine et de quelques autres métaux ; par M. BOUSSINGAULT.

— Sur la crue de la Seine de février-mars 1876. Note de M. BELGRAND. — « Avant de parler de la crue considérable qui s'écoule en ce moment (lundi 13 mars), rappelons sommairement ce que j'ai dit ailleurs du mode d'écoulement des crues de ce fleuve.

Le bassin de la Seine contient 19,440 kilomètres carrés de terrains imperméables et 59,210 kilomètres carrés de terrains perméables. Les eaux pluviales ruissellent à la surface des terrains imperméables et produisent toujours le maximum des crues à Paris ; les eaux pluviales, absorbées par les terrains perméables, alimentent de très-nombreuses sources qui éprouvent aussi des crues considérables, surtout dans les terrains oolithiques, mais qui sont un peu retardées et arrivent à Paris quelques jours après le maximum produit par les crues de superficie.

La crue du fleuve est donc soutenue à un niveau élevé pendant plusieurs jours par celle des sources, et si, dans cet intervalle de temps, les affluents éprouvent une seconde croissance, elle produit à Paris un nouveau maximum plus élevé que le premier; une troisième crue, survenue quelques jours après, produit un effet analogue, de sorte que le fleuve peut croître pendant des mois entiers sous l'action de plusieurs crues successives de ses affluents, sans qu'on puisse jamais prévoir le moment où cette croissance s'arrêtera. Il en est tout autrement dans les bassins du Rhône, de la Loire et de la Garonne : les crues sont très-habituellement le résultat d'un seul phénomène météorologique, et elles sont beaucoup plus désastreuses que celles du fleuve parisien, parce que, leur durée étant très-courte, leur débit par seconde est énorme.

La crue qui passe en ce moment sous les ponts de Paris a été produite par six crues des affluents, et une septième, actuellement en route, la fera monter encore. Chaque crue des affluents fait croître le fleuve à Paris pendant trois à quatre jours, de sorte qu'avec un service télégraphique bien organisé, on peut prévoir le maximum d'une crue trois ou quatre jours à l'avance.

Le fleuve a commencé à croître le 16 février, il marquait alors :

À l'échelle du pont d'Austerlitz.	$0^m.80$
— du pont Royal.....	$1^m.50$

Dans la nuit dernière (dimanche 12 mars), il s'est élevé :

Au pont d'Austerlitz, à.....	$5^m.90$
— Royal, à.....	$6^m.70$

Il est resté à 20 centimètres au-dessous de la crue du 18 octobre 1872, et à $1^m.70$ au-dessous de la crue du 3 janvier 1802, la plus grande du siècle.

Jeudi 16 mars, d'après nos prévisions, il doit s'élever :

Au pont d'Austerlitz, à	$6^m.50$

et dépassera de $0^m.40$ la crue de 1872. Ce sera un phénomène véritablement désastreux. »

Depuis cette communication, nous lisons dans un journal, d'après une Note communiquée par le service hydrométrique de la Seine, que le maximum de la crue a eu lieu dans la nuit de vendredi à samedi 18 mars, et qu'il a atteint $6^m.69$ à l'échelle du pont d'Austerlitz. Il a donc dépassé de 59 centimètres la crue de 1872 et il s'en est fallu de 91 centimètres seulement que le fleuve ait atteint celle de 1802 citée plus haut.

La baisse de la Seine, qui a commencé à Paris dès le matin, samedi 18 mars, va s'accentuer de plus en plus. Aujourd'hui 23 mars on a près de 2 mètres de baisse.

— Observations à propos de la dernière communication de M. H. Résal, *Sur les chemises de vapeur des cylindres des machines*. Note de M. A. Ledieu.

— Note concernant les tuyaux de conduite; par M. P. Boileau.

— L'Académie procède à la nomination d'une Commission qui sera chargée de préparer une liste de candidats à la place d'associé étranger, laissée vacante par le décès de M. Ch. Wheatstone. La Commission se composera de M. le vice-amiral Pâris, président en exercice, et de MM. Chasles, Bertrand, Morin, Milne-Edwards, Dumas et Boussingault.

— Sur les équations linéaires du second ordre dont les intégrales sont algébriques; par M. Ch. Jordan.

— Sur le passage de Vénus du 9 décembre 1874; par M. Ch. André.

— Sur les œufs des Phylloxeras; par M. Lichtenstein.

— Sur un procédé d'application directe du sulfure de carbone dans le traitement des vignes phylloxérées. Note de M. Alliès. — L'auteur, désirant que son Mémoire ne soit pas jeté dans la *fosse commune*, commence fort adroitement par une invocation au dispensateur de la publicité du *Compte-rendu*. « C'est à votre impulsion, à vos travaux remarquables, à vos conseils, que l'on doit ce que l'on sait, dit-il, sur cette question, » et il termine par cette humble supplique : « Si le moyen imaginé pour appliquer le sulfure de carbone attirait l'attention, c'est à vous, Monsieur le Secrétaire perpétuel, que devrait en remonter le mérite, attendu que vos travaux et vos conseils ont su conduire les recherches vers des directions qui ne sont plus stériles. »

L'auteur, après avoir donné sa part d'encens au Président de la Commission du Phylloxera, qui aurait bien dû supprimer ces dernières lignes, évidemment exagérées, décrit son instrument dans lequel il peut introduire près de 4 kilogrammes de sulfure de carbone et les distribuer par portions dans le sol.

Nous rappellerons, au sujet de ce procédé qui fait bon marché des sulfocarbonates et de tous les insecticides proposés, et revient purement et simplement à la seule substance qui ait donné de bons resultats, ce que disait M. Rohart dans son petit volume *Sur le Phylloxera*, publié en 1875, à la Librairie agricole de la Maison rustique, 26, rue Jacob. Nous allons citer quelques lignes du chapitre VII, page 113, de ce petit volume :

« Il est bien reconnu aujourd'hui que le sulfure de carbone est, par excellence, l'agent le plus meurtrier du Phylloxera. Nous devons ajouter que c'est à M. P. Thenard que paraît revenir l'idée de l'emploi de ce produit, qui a le défaut d'être extrêmement volatil ; on l'a généralement fait agir d'une façon trop brusque, et on a tué la vigne. Donc, toute la question consiste, au point de vue de l'application pratique, à savoir se servir de cet excellent produit. On a dit avec raison qu'il fallait le brider. Nous venons de faire plus, nous l'avons muselé. Il est maintenant notre prisonnier à merci et entièrement à notre discrétion. »

M. Rohart décrit alors le procédé d'application qu'il a imaginé et qui consiste à imprégner des petits prismes octogonaux de bois de sulfure de carbone, et à les enfouir ensuite dans le sol par petits morceaux du poids de 30 à 35 grammes. En descendant perpendiculairement ces petits prismes dans le sol, l'émission des vapeurs se fait dans le sens horizontal et dans toute la hauteur de la couche arable. Nous sommes dès maintenant certain de n'émettre que $0^{m}.50$ de vapeurs toxiques par vingt-quatre heures, et nous espérons descendre à $0^{gr}.25$ par chaque morceau de bois et par jour.

Aucune solution du problème ne saurait être plus simple. Le moyen serait applicable partout, sans feu, sans eau, sans matériel d'aucune sorte, et, pour ainsi dire, sans main-d'œuvre spéciale, puisqu'il n'y aurait qu'à enfouir des morceaux de bois. Une bonne femme avec un panier ou un plantoir, voilà tout le personnel et tout le matériel nécessaires. Un madrier débité donne de 1,000 à 1,200 de ces prismes.

Nous pensons que dix petits prismes, répartis dans tout le système radiculaire, représenteraient de 140 à 201 grammes de sulfure de carbone pouvant être vaporisés souterrainement d'une façon graduée, lente, mais continue, etc., etc. »

Nous avons cru devoir reproduire ce passage du livre de M. Rohart, car, selon nous, d'après surtout la communication de M. Alliès, l'emploi du sulfure de carbone employé seul et convenablement a eu des résultats décisifs. 3,500 pieds ont été traités en 1875 et ils ont reçu 525 kilogrammes de sulfure de carbone en 70,000 trous. L'inventaire fait en dernier lieu, pendant l'hivernage, a fait constater la mort de 150 souches seulement.

— Traitement des vignes phylloxérées à l'aide de vapeurs de sulfure de carbone introduites et diffusées dans le sol au moyen d'un appareil aspirateur. Note de MM. Crolas et F. Jobart. — Abandon comme ci-dessus des sulfocarbonates et retour aux simples vapeurs du sulfure de carbone. Reste à étudier le meilleur procédé à employer.

— Sur l'emploi de la potasse et de la chaux dans le traitement de la vigne. Note de M. Demaille.

— Sur l'éboulement du Grand-Sable, à Salazie. Note de M. Ch. Vélain, présentée par M. Charles Sainte-Claire Deville.

— Sur un procédé de préservation contre les accidents causés par le grisou dans les mines ; par M. Minary.

— Plusieurs communications astronomiques présentées par M. Le Verrier.

— Sur les aurores polaires ; par M. G. Planté.

— Source d'oxyde de carbone, caractéristique des formines et des alcools polyatomiques par M. Lorin.

— Sur la canga du Brésil et sur le bassin d'eau douce de Fonseca ; par M. Gorceix.

— Sur les causes qui ont amené le retrait des glaciers dans les Alpes. Note de M. L. Gruner.

— M. E. Charavay fait hommage à l'Académie de deux pièces autographes :

1° Une lettre originale de Leibnitz, du 8 février 1700, par laquelle ce savant remercie l'Académie des sciences de l'avoir admis parmi ses associés.

Il nous semble que cette pièce devrait être dans les cartons de l'Académie et non dans les mains de M. Charavay.

2° Un rapport autographe de Laplace sur l'action réciproque des pendules et sur la vitesse du son dans les diverses substances. Rapport lu à l'Académie des sciences le 25 novembre 1816.

Même réflexion que ci-dessus.

LA BROCHURE DE M. FRÉMY SUR LES FERMENTS (1)

Nous recevons de notre collaborateur la lettre suivante que nous communiquons à nos lecteurs. D. Q.

Villefranche (Rhône), le 9 mars 1876.

« J'ai reçu avec plaisir, et j'ai lu avec intérêt, le livre de M. Frémy que vous avez eu la bonté de me faire parvenir, et dans lequel je m'attendais à trouver la solution des difficultés qui ont jusqu'ici déjoué les efforts des savants qui ont fait des fermentations le sujet de leurs études. Sous ce rapport, je n'ai pas été complétement satisfait; il me semble qu'il reste encore plusieurs points importants à éclaircir. M. Frémy a fait preuve dans cet ouvrage d'un talent d'expérimentateur qu'on lui connaissait déjà, et il a prouvé d'une manière incontestable que des ferments sont engendrés dans les organismes qu'ils sont chargés de modifier; mais comme il est également certain que des germes de moisissure existent dans l'air, et que ces germes, lorsqu'ils viennent à rencontrer un milieu favorable à leur développement, se comportent comme des ferments, en ce sens qu'ils se nourrissent en décomposant les substances sur lesquelles ils se sont fixés, on ne saurait dire qui de M. Frémy ou de M. Pasteur a raison. On peut, je crois, concilier les opinions de ces deux savants, qui paraissent si opposées, en admettant, comme je le fais, que tous les ferments sont produits par des cellules organisées, et que la cellule qui constitue la levûre de bière ne jouit pas de la faculté exclusive de sécréter les substances qui déterminent la fermentation des jus sucrés, puisqu'on voit les mucédinés, les algues, les champignons, les mucus, en un mot, toutes les plantes cellulaires, posséder la même propriété.

Il est une question qui ne me semble pas complétement résolue dans l'ouvrage de M. Frémy, c'est celle qui a rapport à la cause qui rend inactifs les liquides fermentescibles, lorsqu'ils ont été soumis pendant quelque temps à l'ébullition. Cette circonstance provient-elle de ce que les germes des ferments ont été tués par la température de 100 degrés, ou bien doit-elle tenir à ce que ces germes ne se trouvant plus en rapport qu'avec de l'albumine coagulée, ils ne peuvent puiser dans cette substance les éléments de leur nutrition?

Je serais tenté d'adopter cette dernière opinion, en voyant le lait aigrir, même après avoir subi plusieurs ébullitions successives, qui n'ont pas suffi pour détruire les ferments qu'il contient. Ce n'est, en effet, que par une ébullition prolongée que l'on parvient à rendre la caséine insoluble, et alors le lait devient inactif, et peut se conserver indéfiniment. Le même fait s'observe lorsqu'on prépare des confitures avec les fruits acides de la groseille. Tant que la caséine que contient le jus de la groseille ne s'est pas entièrement coagulée, en venant former des écumes qui nagent à la surface du liquide, la confiture ne peut se conserver, elle fermente parce qu'elle contient encore une substance qui peut servir d'élément au ferment; mais elle se conserve fort bien lorsque la caséine a été complétement coagulée, et l'on sait combien l'ébullition a dû être prolongée pour que cet effet se soit produit.

Je ne saurais également admettre qu'un liquide tel que du jus de raisin perd sa propriété fermentescible, lorsque, après avoir été porté à l'ébullition, on le met en rapport avec de l'air

(1) Georges Masson, éditeur, place de l'École-de-Médecine.

dépouillé de ses germes, et que cet effet soit dû à l'absorption de l'oxygène par le liquide et à son remplacement par de l'acide carbonique, circonstance défavorable au développement des ferments. La célèbre expérience de Gay-Lussac prouve le contraire. Une bulle d'oxygène suffit pour déterminer la fermentation, laquelle est absorbée, et cependant la fermentation continue au sein d'une atmosphère d'acide carbonique. L'oxygène exerce dans ce cas une action excitatrice qui doit également se produire dans les ballons qui contiennent le jus sucré, et si celui-ci ne fermente pas, cela doit tenir à une autre cause que celle qui lui est assignée par M. Frémy, c'est-à-dire à ce que l'atmosphère dans laquelle il se trouve placé est viciée.

Enfin, il est une opinion de M. Frémy que je ne saurais partager. Il pense que les ferments peuvent être engendrés par la caséine, l'albumine, le gluten, substances qu'il regarde comme étant à demi organisées et qu'il appelle *hémi-organisées*, lesquelles peuvent donner naissance à des corps complétement organisés, quoique ne l'étant pas elles-mêmes. C'est là une sorte *de génération spontanée* contre laquelle je proteste de toutes mes forces. Un corps ne peut donner que ce qu'il a, et comme la caséine, l'albumine, le gluten ne peuvent ni se nourrir, ni se reproduire, qu'ils ne possèdent, en un mot, aucun des caractères des corps vivants, on doit les considérer comme des matières mortes, tout à fait mortes, et par suite elles ne peuvent engendrer des corps vivants.

Voilà, mon cher Docteur, mon appréciation de l'ouvrage de M. Frémy, faite après une première lecture. Je vais le relire avec soin et le méditer à loisir, afin de m'éclairer de plus en plus sur la question des fermentations, que j'étudie particulièrement au point de vue de la production de la chaleur dans les êtres organisés, ce qui toutefois ne m'empêche pas de m'intéresser vivement aux efforts que font les savants pour éclaircir une des questions les plus obscures et en même temps des plus importantes qui puissent être soumises à leurs méditations.

Je vous prie, etc. Ch. Blondeau. »

ACIDE SULFURIQUE

PROCÉDÉ FAURE ET KESSLER.

Nous recevons de MM. Faure et Kessler la réclamation suivante que nous insérons d'autant plus volontiers qu'elle nous paraît entièrement fondée. Nous ferons seulement observer que le rapport de M. Hazenclever est déjà ancien et qu'il formulait sa critique plutôt instinctivement que par suite d'une expérience faite par lui.

Voici la réclamation que nous adressent MM. Faure et Kessler :

Extrait d'un rapport lu à la Société d'encouragement, au nom du Comité des arts chimiques, sur l'appareil pour concentrer l'acide sulfurique, présenté par MM. Faure *et* Kessler ; *par M.* Lamy.

« Nous avons l'avantage de vous envoyer l'extrait du rapport de M. Lamy à la Société d'encouragement.

Il répond victorieusement à la singulière insinuation de M. Hazenclever, dont votre dernier numéro de mars, contient la traduction (p. 248) en ces termes :

« Quant à l'appareil de MM. Faure et Kessler, l'expérience ne l'a pas encore sanctionné et « M. Hazenclever ne pense pas qu'il présente des avantages sérieux. »

M. Hazenclever n'a point fait usage de l'appareil en question et nous le savons intéressé dans des usines où ont lieu certains essais peu satisfaisants d'instruments concurrents. Son opinion ne saurait dont être mise en parallèle avec celle de nos vingt-sept clients, principalement des trois qui, après avoir employé longtemps un premier appareil, se sont décidés à nous en prendre chacun un second. »

Rapport de M. Lamy.

L'acide sulfurique, qui sort à 52 degrés des chambres de plomb, est d'un usage borné dans cet état et doit être concentré jusqu'à 60 degrés et même généralement jusqu'à 66 degrés. Il contient alors 98 à 99 pour 100 d'acide monohydraté, et cette concentration est indispensable pour certaine industrie, telle que la fabrication de l'acide nitrique, de l'alizarine artificielle, du bleu d'indigo, etc. Cette opération peut se faire dans des cuvettes en plomb jusqu'à 60 degrés tout au plus. Mais alors le plomb serait attaqué et ne peut plus être employé.

On s'est servi, d'abord, d'appareils en verre, malgré leur fragilité et les inconvénients spéciaux de cette matière; on a même lutté contre ces inconvénients au point qu'en Angleterre on ne se sert, en général, que du verre employé dans les conditions les plus favorables qu'on ait pu réunir. Mais en France et sur le continent, on emploie généralement des appareils en platine, malgré le prix élevé de ce métal. Pour concentrer 5,000 kilogrammes d'acide en vingt-quatre heures, il faut un alambic de 50,000 francs, et pour 10,000 kilogrammmes le prix est de 95,000 francs. C'est la plus grande dimension qui ait été exécutée. Le platine lui-même est attaqué, et M. Scheurer-Kestner a fait connaître que l'acide pur de produits nitreux fait perdre 1 gramme par 1,000 kilogrammes d'acide concentré, et que, si l'acide n'est pas pur, cette perte peut aller de 8 à 9 grammes.

MM. Faure et Kessler ont pensé qu'il était possible de diminuer considérablement la quantité de métal précieux qu'on emploie dans cette fabrication. Leur appareil se compose d'une simple cuvette en platine large et peu profonde, recouverte d'une cloche en plomb à doubles parois entre lesquelles circule de l'eau qui maintient cette calotte à une température modérée. Les bords de la cuvette, retournés, sont reliés à la cloche en plomb par une fermeture hydraulique, sans que les deux métaux soient en contact, et les acides faibles ou petites eaux sont recueillies dans cette rigole. D'un côté, la cuvette reçoit, par un tube en plomb, l'acide à 60 degrés sortant de la chaudière à concentration préparatoire, et de l'autre elle le laisse écouler d'une manière continue par un tuyau en platine.

Lorsque l'appareil est destiné à une grande production, plus de 4,000 kilogrammes par vingt-quatre heures, il est composé de deux cuvettes, dont l'une est un peu plus élevée que l'autre et la concentration s'opère par cascade.

On obtient ainsi une réduction considérable dans le poids du platine employé, et ces appareils coûtent moitié moins que ceux dont on se servait jusqu'ici; par suite, une diminution pareille dans la perte de métal précieux qu'on ne peut pas éviter, une grande facilité avec l'appareil à deux cuvettes pour produire l'acide à 66 degrés, une augmentation dans le rendement en acide concentré et, enfin, une économie de combustible que les inventeurs évaluent à 50 pour 100 environ. Si la conduite de cet appareil est un peu plus délicate, c'est une étude à faire, et les ouvriers parviennent bientôt à connaître la manière de le manœuvrer pour obtenir des produits très-réguliers.

Aujourd'hui, on compte trente-neuf cuvettes de ce genre fonctionnant dans vingt-six fabriques d'acide sulfurique (1). Les avantages incontestables que présente l'alambic de MM. Faure et Kessler, justifiés par une large pratique pendant deux années, ont paru au Comité de chimie dignes de l'approbation de la Société. Il propose donc de remercier ses auteurs de la communication qu'ils en ont faite à la Société et d'insérer le rapport du Comité au *Bulletin*.

Ces conclusions, mises aux voix, sont approuvées.

---

(1) Depuis la date de ce Rapport, ces chiffres se sont élevés à quarante-quatre cuvettes fonctionnant dans vingt-sept fabriques.

STATUTS DE L'UNION DES FABRICANTS

Pour la protection internationale de la propriété industrielle et artistique, et la répression de la contrefaçon.

(MARQUES, DESSINS OU MODÈLES DE FABRIQUE, ET BEAUX-ARTS)

ARTICLE PREMIER. — Il est institué une Société sous le nom d'*Union des Fabricants pour la protection internationale de la propriété industrielle et artistique, et la répression de la contrefaçon (marques, dessins ou modèles de fabrique, et beaux-arts.)*

ART. 2. — Cette Société a pour objet :

L'amélioration du régime des marques, dessins et modèles de fabrique, des noms et signatures de commerce, et de la propriété artistique, en provoquant près des autorités compétentes la révision des dispositions sur la matière que l'expérience a démontrées être insuffisantes ou défectueuses;

La centralisation au siége social des documents diplomatiques législatifs, administratifs ou judiciaires, de nature à éclairer le fabricant sur l'étendue de ses droits, et à lui en faciliter la défense au dedans et au dehors;

La centralisation, au profit de tous, des renseignements parvenus à chacun, en vue de favoriser la recherche de la contrefaçon et la répression du délit;

Les dépôts des marques, dessins ou modèles de fabrique en France et à l'étranger, et leur renouvellement en temps utile;

La poursuite des contrefacteurs, dans tous les pays, soit au nom de la Société, soit au nom des intéressés et à leurs frais, en les faisant bénéficier du concours de ses agents et des réductions de dépenses que permet la collectivité; soit, enfin, en employant au profit de ses membres les moyens multiples d'action et la légitime influence dont elle dispose.

ART. 3. — Les ressources de la Société sont affectées aux frais de recherche et de constatation de la contrefaçon, aux frais d'administration et à tous ceux que pourraient nécessiter les missions de ses mandataires en France et au dehors, les indemnités aux représentants de l'*Union* dans les grands centres commerciaux, etc., etc.

ART. 4. — La Société s'interdit toute opération de commerce, toute spéculation, sous quelque forme que ce soit.

ART. 5. — Elle se compose de membres honoraires, de membres fondateurs, de membres titulaires et de membres correspondants, dont la situation est fixée par un Règlement intérieur, qui ne peut être modifié qu'en Assemblée générale, sur la proposition du Conseil d'administration.

ART. 6. — Le taux de la cotisation annelle est fixé par le Règlement intérieur.

ART. 7. — Tous les industriels français ou étrangers peuvent être admis dans la Société. Le Conseil d'administration statue sur les admissions et les radiations; dans ce dernier cas, la majorité absolue de tous les membres du Conseil sera nécessaire.

ART. 8. — L'*Union des Fabricants* est administrée par un Conseil d'administration qui agit en son nom et est chargé de l'emploi des fonds.

Ce Conseil se compose de vingt et un membres au moins, élus chaque année par la Société réunie en Assemblée générale.

Chacun des groupes d'industrie faisant partie de l'*Union* a le droit d'être représenté dans le Conseil par un membre au moins, et a la faculté de le désigner.

ART. 9. — Le Conseil d'administration élit son bureau, qui comprend un Président, deux vice-Présidents, un Secrétaire général, un Secrétaire, un Trésorier et cinq assesseurs.

Le Président du Conseil, ou le Vice-Président faisant fonctions, est de droit président de l'*Union des Fabricants*.

Tous les membres du Conseil sont de droit rééligibles. Leurs fonctions sont gratuites. Ils ne peuvent déléguer leur mandat.

ART. 10. — Le Conseil peut pourvoir aux vacances qui se produisent dans son sein, il est en outre autorisé à s'adjoindre de nouveaux membres.

Il est assisté d'un Conseil judiciaire, qui prend part à ses délibérations avec voix consultative.

ART. 11. — Le Conseil pourra délibérer valablement si le tiers des membres mentionné à l'art. 8, § 2, assiste à la séance.

ART. 12. — La Société se réunit en Assemblée générale une fois par an.

Elle peut être convoquée extraordinairement par le Conseil d'administration.

ART. 13. — Les Assemblées générales ont le droit d'instituer des commissions d'étude ou d'enquête sur des questions spéciales, et de fixer une date pour prendre connaissance de leurs rapports.

ART. 14. — Tous les associés en nom d'une même maison inscrite comme sociétaire peuvent assister aux Assemblées générales.

Tout sociétaire peut valablement se faire représenter aux Assemblées générales par un mandataire. Toutefois, un même mandataire ne peut représenter plus de deux maisons.

ART. 15. — Les documents et renseignements non confidentiels, parvenus au siége social, sont mis à la disposition des sociétaires dans les formes portées au Règlement intérieur.

ART. 16. — Toutes les communications ayant trait à des questions administratives doivent être adressées au Président de la Société, et toutes celles se rapportant à des questions juridiques au Conseil judiciaire; dans les deux cas, au siége de l'Association.

Toute correspondance doit être signée ou visée par le Président, par le Secrétaire général ou par le Conseil judiciaire, suivant la nature du service auquel elle se réfère. Ils peuvent néanmoins, en cas d'empêchement, déléguer la signature sous leur responsabilité.

ART. 17. — Le Trésorier n'acquitte aucune dépense, si elle n'a été préalablement autorisée par le Conseil et ordonnancée par le Président, ou, sur sa demande, par l'un des Secrétaires.

ART. 18. — A la fin de l'exercice, le Trésorier présente ses comptes au Conseil, qui, après les avoir vérifiés, les soumet à l'Assemblée générale pour être arrêtés et approuvés par elle.

DISPOSITIONS GÉNÉRALES D'INTÉRÊT PUBLIC

ART. 19. — Le Ministre des affaires étrangères et le Ministre du commerce auront la faculté de faire prendre connaissance par tel fonctionnaire de ces départements, qui sera désigné à cet effet, des travaux de la Société concernant le commerce en général; de réclamer copie de tout document y relatif qui serait en possession de la Société; de provoquer l'avis du Conseil d'administration sur toute question relative au régime des marques, en France ou à l'étranger; enfin, d'adresser au siége social les négociants ou fabricants désireux d'être éclairés sur l'étendue de leurs droits et les moyens de les faire valoir.

ART. 20. — Toute décision des administrations ou des tribunaux étrangers pouvant établir une jurisprudence en faveur ou au préjudice des exportateurs français, qui parviendrait à la connaissance du Conseil d'administration avant sa publication en France, sera adressée par extrait au Ministère des affaires étrangères, sous le timbre de la Direction commerciale, et au Ministère du commerce, sous le timbre de la Direction du commerce extérieur et sous celui du commerce intérieur.

ART. 21. — Les publications d'intérêt général faites par la Société seront adressées sous les mêmes timbres aux deux départements sus-indiqués.

ART. 22. — Les pièces officielles relatives au régime des marques, dessins et modèles de fabrique, et des noms et signatures de commerce, ainsi que les informations d'intérêt général parvenues à la Société, seront mises, sans frais, à la disposition des commerçants ou fabricants, même non sociétaires, dans les formes portées au Règlement intérieur.

ART. 23. — En cas de dissolution de la Société, l'actif sera réparti ainsi qu'il suit :

Seront mis à la disposition de M. le Ministre du commerce :

A. Les espèces et valeurs, avec affectation à l'achat de documents relatifs au régime des marques à l'étranger;

B. La bibliothèque de la Société;

C. Les manuscrits comprenant des consultations juridiques, des expéditions de jugements, arrêts, avis, ordres ministériels, et en général tous les éléments de jurisprudence réunis par la Société.

Ces divers documents étant destinés, dans l'intention des sociétaires, à demeurer déposés dans un lieu ouvert au public, si les exigences du service le permettent.

Sera mise à la disposition de M. le Ministre des affaires étrangères la correspondance consulaire et diplomatique.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

63579 PARIS. — Typographie de Vve RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

413e Livraison. MAI Année 1876

Avis aux Abonnés.

Nous avons l'honneur de prévenir nos abonnés de Paris qui n'ont pas acquitté le montant de leur abonnement pour 1876, que nous leur ferons présenter la quittance de **20** fr. dans le courant de mai.

Nous ferons également remettre à ceux d'entre eux qui n'ont pas retiré encore l'*Annuaire complémentaire du Moniteur scientifique* pour 1875-1876, ce petit volume, avec la quittance de **2** fr. **50**, montant de ce supplément de publication.

SOMMAIRE

Pages.

Recherches sur la fermentation visqueuse; par M. A. Commaille, docteur ès-sciences, pharmacien en chef de l'hôpital militaire de Marseille..... 435

Emploi du sulfure de sodium dans le tannage; par M. Guillaume Eitner, directeur de la tannerie expérimentale de Vienne..... 450

Les derniers progrès de l'industrie chimique (*Rapport Hofmann*).... 461

Phosphore et allumettes; par M. le docteur Anton. von Schrötter. — Baryum, strontium, calcium, magnésium; par M. Rud. Biedermann..... 461

Étude historique et chimique pour servir à l'histoire de la fabrication du rouge turc ou d'Andrinople; par M. T. Chateau (suite). 500

Académie des sciences..... 514

SÉANCE DU 20 MARS. — Dosage des nitrates et de l'ammoniaque dans l'eau de la Seine, pris le 18 mars 1876, au plus fort de la crue et à d'autres époques; par M. Boussingault. — Sur le débit de la Seine et sur la crue du 17 mars 1876; par M. Belgrand. — Sur de nouvelles raies du calcium; par M. Lockyer. — Sur l'éclosion prochaine des œufs d'hiver du phylloxera; par M. Balbiani. — Action physiologique de l'*Amanita muscaria;* par M. A. Alison. — Sur les moyens employés pour l'éducation et l'instruction des sourds-muets par la méthode d'articulation; par M. Magnat. — Réponse aux critiques de M. Faye, etc., etc..... 514

SÉANCE DU 27 MARS. — Remarque à propos de la dernière communication de M. Lockyer; par M. Charles Sainte-Claire-Deville. — Reproduction de l'amblystome; par M. Blanchard. — Scrutin pour la nomination d'un correspondant étranger dans la section de géométrie. — Élection de M. Spottiswoyde remplaçant M. Quetelet. —

Rapport de M. Berthelot sur un mémoire de M. Bourgoin sur la série succinique. — Succès des sulfocarbonates, concluant comme toujours à leur abandon. — Nombreuses présentations de mémoires. — M. Piorry présente sa candidature pour remplacer M. Andral, etc., etc..... 517

Séance du 3 avril. — La Société industrielle de Mulhouse invite l'Académie des sciences à célébrer avec elle le cinquantième anniversaire de sa fondation. — Recherche de l'alcool vinique dans les mélanges, et notamment en présence de l'alcool vinique; par MM. Alf. Riche et Ch. Bardy, etc., etc..... 520

Séance du 10 avril. — Annonce dans le *Compte-rendu* de la mort de M. Balard. — Sa découverte du brome. — Ce que dit de sa découverte Cuvier dans son Rapport annuel de 1826. — Comment l'annonce M. Bussy dans le *Journal de pharmacie*. — Lettre de M. Balard à M. Casaseca sur le nom de *muride* qu'il avait donné au brome. — Élection d'un second correspondant dans la section de géométrie. — M. Borchardt est nommé cette fois. — Histoire de cette élection. — Élection de deux candidats à présenter au ministre pour la place de professeur de zoologie au Muséum. — M. Perrier est nommé en première ligne. — Une foule de billets blancs. — Critique expérimentale sur la formation du sucre dans le sang ou sur la fonction de la glycémie physiologique; par M. Cl. Bernard. — Végétation du maïs dans une atmosphère exempte d'acide carbonique; par M. Boussingault. — Observations de M. Pasteur à ce sujet. — Effet redoutable de la poussière de charbon sur les mineurs, à propos de l'accident du puits Jabin; par M. Riembault. — Lettre de M. Balbiani, au comble de la joie, sur l'éclosion qu'il vient d'observer d'un petit phylloxera, sorti d'un œuf d'hiver. — Sur la composition de l'air atmosphérique; par M. de Mondésir. — M. Varangot adresse des échantillons d'eau de mer, dite *mer de lait*. — L'Adonis, M. Gubler, demande à remplacer M. Andral. — Note de M. Schlœsing sur les échanges d'ammoniaque entre les eaux naturelles et l'atmosphère. — M. Boussingault promet d'éclaircir quelques-uns des résultats de M. Schlœsing, etc., etc..... 521

Purification de l'huile d'anthracène, par M. A. Macdonald Graham. F. G. S. 526

Sur la préparation du baryum, par M. Serge Kern, à Saint-Pétersbourg.... 527

Procédé de préparation rapide de l'acide glycocholique, par M. G. Hufner..... 528

PUBLICATIONS NOUVELLES

Librairie Hachette et Comp., boulevard Saint-Germain, 79, à Paris.

Le Ciel,

Par M. Amédée Guillemin.

Cette nouvelle édition du *Ciel* formera un beau volume grand in-8° jésus, enrichi de 55 planches, dont 20 seront tirées en couleur, et de 300 gravures intercalées dans le texte; elle paraîtra par livraisons. Chaque livraison, composée de 16 pages et d'une couverture, contiendra, outre les vignettes du texte, une grande planche en noir ou en couleur, et se vendra 50 centimes.

Les planches en couleur et un certain nombre des planches en noir seront tirées à part et données en sus des 16 pages de texte.

L'ouvrage complet formera environ 55 livraisons.

Il paraît régulièrement une livraison par semaine à partir du 1er avril 1876.

Cette nouvelle édition du *Ciel* n'est pas une simple réimpression, ni même, selon l'expression admise, une édition *revue et augmentée*. C'est une refonte presque entière de l'ouvrage dont le public a accueilli avec une si persévérante bienveillance, *d'ailleurs justifiée*, en France et à l'étranger, les éditions et traductions successives.

RECHERCHES SUR LA FERMENTATION VISQUEUSE

Par M. A. COMMAILLE,

Docteur ès sciences, pharmacien en chef de l'hôpital militaire de Marseille.

La fermentation visqueuse ou muqueuse a été l'objet des recherches d'un assez grand nombre de chimistes ; cependant, on peut avancer que bien des points de son histoire sont encore dans l'obscurité.

C'est pour essayer de résoudre quelques-uns des problèmes relevant de cette curieuse transformation des sucres, que les recherches qui suivent ont été entreprises.

Elles ont nécessité un temps fort long, et je ne serai pas taxé d'exagération par ceux qui connaissent les difficultés propres à un tel sujet, et aussi au grand nombre d'expériences que j'ai réalisées, lorsque j'avancerai que j'y ai travaillé pendant trois années.

Je diviserai mon travail en trois chapitres.

Le premier comprendra l'exposé des expériences où j'ai mis en jeu de l'eau sucrée et une matière azotée variable, et, accidentellement, de la craie ou du phosphate de chaux.

Dans le second chapitre, je m'occuperai des modifications qu'entraîne, dans la transformation du sucre, la présence d'une substance autre que la craie et le phosphate de chaux (os calcinés), la matière azotée ayant constamment été la même. Celle que j'ai employée était du tendon de bœuf.

Dans le troisième chapitre, j'étudierai les corps produits par la fermentation visqueuse ; je dirai ce que je conclus de mes expériences.

En commençant ces recherches, je ne me suis pas dissimulé les difficultés qu'elles allaient présenter. Je savais que la question générale des fermentations était loin d'être résolue, qu'il y avait diverses écoles qui comptent des maîtres et des disciples également illustres ou recommandables, et que forcément j'irais me heurter à des opinions soutenues avec talent et conviction, et souvent appuyées sur des faits probants, sinon absolument certains.

J'ai pensé cependant que mes observations, recueillies sans opinion arrêtée et avec une liberté entière d'esprit, pourraient offrir quelque intérêt, car je ne dis que ce que j'ai vu, après y avoir mis l'attention la plus soutenue. J'avais, en outre, des guides excellents dans les Mémoires publiés par M. Pasteur, dans ceux de M. Berthelot, et, en particulier, dans celui où ce savant chimiste a étudié les fermentations soit normales, soit en présence de diverses substances (1). Enfin, j'avais moi-même étudié la fermentation alcoolique avec Millon (2), ce qui m'avait dressé à ce genre de travail.

Toutes mes expériences ont été faites à la température de la chambre, soit de 10 degrés à 25 degrés environ.

CHAPITRE PREMIER

Le nombre des expériences où j'ai fait réagir sur le sucre une matière azotée s'élève à 70. Beaucoup ont duré plus d'une année et quelques-unes plus de deux ans. Je ne les décrirai pas en détail, ce serait un travail aussi fatigant pour le lecteur que fastidieux pour moi ; mais je transcrirai celles qui ont donné lieu à quelque chose de spécial, je résumerai les autres en quelques lignes.

Afin de bien s'entendre sur les mots, chose importante, je désignerai la levûre ordinaire des brasseurs sous le nom de *levûre de bière*. Les dimensions que je lui ai trouvées sont : longueur minimum, $0^{mm}.0065$; longueur maximum, $0^{mm}.015$; largeur, $0^{mm}.0043$. (On trouve dans les auteurs le diamètre suivant, comme étant celui de la levûre adulte : $0^{mm}.010$ à $0^{mm}.0125$.)

(1) SUR LA FERMENTATION ALCOOLIQUE, *Annales de chimie et de physique*, 1857, t. L, p. 323 et suiv.

(2) *E. Millon ; sa vie ses travaux de chimie*, etc. Paris, 1870.

Et pour ne rien préjuger sur leurs fonctions, j'appellerai *levûre moyenne* la plus grosse des levûres (après la levûre de bière) que j'ai rencontrée fort souvent dans la fermentation visqueuse normale. Ce serait, comme nous le verrons tout à l'heure, celle qui a été désignée comme étant levûre visqueuse proprement dite. Elle est généralement ronde, mais quelquefois ovalaire. Quand elle est ronde, son diamètre est d'environ $0^{mm}.0033$, et, quand elle est ovalaire, son grand axe peut être au maximum de $0^{mm}.006$. Je n'ai pas trouvé son volume indiqué dans les livres. C'est très-probablement cette levûre qui a été figurée par M. Pasteur à la lettre D et aux numéros 20 et peut-être 15 de la planche II du Mémoire *Sur les corpuscules organisés qui existent dans l'atmosphère.*

Je désignerai sous le nom de *levûre ronde petite* celle qui n'a qu'un diamètre de $0^{mm}.0015$ à $0^{mm}.0020$. Elle est constamment ronde et probablement représentée par M. Pasteur aux lettres H, B, et aux numéros 21 et 22 du Mémoire cité. Les auteurs ne lui donnent que $0^{mm}.0012$ à $0^{mm}.0014$ de diamètre. C'est sous son influence que le sucre se dédoublerait en donnant 45.5 de matière gommeuse et 51.09 de mannite. Ce serait le ferment gummo-mannique. Je l'ai observée bien moins souvent que le précédent ferment.

J'entendrai par *granulations moléculaires* les corpuscules qui se montrent comme des points à un grossissement de 400 diamètres, et qui ont une grande tendance à se grouper en chapelets imitant soit des bactéridies, soit des cadavres de vibrions. Doit-on considérer ces granulations comme une levûre? Oui, si ce sont les levûres qui sont la cause des fermentations, car il m'est arrivé de ne trouver que ces granulations après la transformation du sucre en matière visqueuse.

Indépendamment de ces corpuscules de trois sortes et qu'on rencontre tôt ou tard isolés ou réunis dans la fermentation visqueuse, il s'en trouve fréquemment d'autres quand la fermentation a changé de nature. Je les signalerai à l'occasion.

En outre, j'appellerai *corpuscules peu réfringents*, de gros corpuscules à contours peu réguliers, toujours réunis en nombre plus ou moins grand, difficilement visibles, précisément à cause de leur peu de réfringence, souvent un peu polyédriques, plus gros que la levûre de bière, à laquelle ils ne ressemblent nullement. Je n'ai vu, en aucun endroit, ces corpuscules signalés. Cependant, je les ai fréquemment rencontrés, comme on le verra par la suite.

Maintenant, je résumerai en quelques lignes ce que j'ai relevé dans les livres à propos de la fermentation visqueuse.

1° Cette fermentation peut se présenter de deux manières :

A. — 100 parties de glucose donneront 51 parties de mannite et 45.5 de matière gommeuse, sous l'influence d'un ferment spécial, *ayant une grande tendance à se grouper en chapelets*, d'un diamètre variable de $0^{mm}.0012$ à $0^{mm}.0014$. Il se dégage de l'acide carbonique. C'est la fermentation gummo-mannique ou la fermentation mannitique des sucres de M. Berthelot. La décoction filtrée de levûre de bière (Desfosses), l'eau de farine, d'orge, de riz, seraient surtout propices au développement du ferment gummo-mannique.

Cette fermentation gummo-mannique accompagne ou précède la fermentation lactique.

B. — Si la matière gommeuse produite est plus abondante, et conséquemment la mannite en moindre quantité, cela tiendrait au développement d'un autre ferment plus gros. C'est le ferment ou levûre gummique (j'ai trouvé son diamètre = $0^{mm}.0033$, comme je l'ai dit). Si on parvenait à empêcher la production du ferment gummo-mannique, il ne se formerait sans doute pas de mannite et seulement de la matière gommeuse. Ce serait une fermentation rentrant dans la classe de celles dites *par déshydratation* par M. Berthelot.

Dans l'une et l'autre des fermentations gummique ou gummo-mannique, il y a des produits accessoires, mais il ne se dégage pas d'hydrogène (1) et la transformation pourrait se faire à l'abri de l'air.

---

(1) D'où provenait l'hydrogène dont j'ai souvent observé le dégagement? Je ne sais. D'une production d'acide butyrique, en même temps que de celle de la gomme et de la mannite? Je ne le pense pas, cet hydrogène s'étant généralement montré, dès le début, sans le ferment spécial à la fermentation butyrique, lequel est si caractéristique, selon M. Pasteur. On pourrait assigner à ce gaz une autre origine, puisque,

La matière gommeuse produite aurait pour formule $C^{12}H^{10}O^{10}$, comme la gomme ou la dextrine. Elle serait soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool ; elle ne réduirait pas la solution cupro-potassique et dévierait à droite le plan de polarisation ; elle se distinguerait de la gomme en ce qu'elle ne donnerait pas d'acide mucique avec l'acide nitrique. » Tel est, en résumé, ce que l'on trouve sur le sujet qui m'occupe.

Nous verrons si les choses se passent ainsi.

Première Expérience. — Dans une première expérience, j'ai voulu m'assurer que de l'eau sucrée, abandonnée dans une fiole pleine et bouchée, ne produirait rien d'analogue à la fermentation visqueuse.

Après vingt-quatre heures, il nage dans le liquide quelques filaments de mycélium. Réaction neutre. — Après treize jours, de nombreuses spores, ou une levûre, le mycélium ayant toujours été immergé. — Après un mois, les plus gros grains de levûre ont un nucléole. — Après trois mois, même état. Le liquide, comme cela était probable, n'est pas devenu sirupeux.

2e Expérience. — Desfosses a observé que la levûre de bière, soumise à une ébullition prolongée, produisait ensuite la fermentation visqueuse d'un liquide sucré. Voici ce que j'ai observé. Après vingt-quatre heures, la levûre bouillie est ovalaire, mais les grains sont plus petits que ceux de la levûre non bouillie. De nombreux petits globules, de grosseur variable, flottent dans le liquide, qui a une odeur désagréable. La levûre bouillie avait les dimensions suivantes : minimum = $0^{mm}.0033$, longueur maximum du grand axe = $0^{mm}.015$, longueur minimum du grand axe = $0^{mm}.005$; largeur maximum = $0^{mm}.0066$. — Après trois jours, un peu de gaz ; le liquide est manifestement épaissi. — Après quatre jours, des moisissures flottent à la surface. Gaz abondant, formé d'acide carbonique, d'*hydrogène* et d'air. Liquide très-épais ; cependant l'alcool n'y produit qu'un simple trouble, *sans précipité*. — Après cinq jours, gaz abondant *uniquement* formé d'acide carbonique. Au microscope, seulement de la levûre altérée et quelques globulins très-rares. — Après sept jours, levûre ronde, petite, $0^{mm}.0015$, à grains isolés. L'alcool donne un précipité blanc, non élastique. — Après quinze jours, gaz abondant, liquide très-peu épais, odeur d'une bonne fermentation de bière, de très-rares grains de levûre moyenne? ($0^{mm}.0033$) ; granulations moléculaires extrêmement abondantes. — Après un mois, tout gaz a cessé. — Après deux mois, le gaz a reparu, j'en ai recueilli 18 centimètres cubes en vingt-quatre heures, totalement formé d'acide carbonique. — Après trois mois, fermentation très-lente, liquide, non épaissi. — Après cinq mois, dégagement gazeux faible, acide carbonique seul. — Après un an, odeur de bière, liquide limpide, non épaissi. Par l'ébullition, dégagement d'alcool qu'il est aisé d'enflammer. L'alcool ne donne aucun précipité. Le liquide réduit à froid la liqueur bleue.

Remarques. — Cette expérience, copiée sur celle de Desfosses, donne lieu à plusieurs observations :

---

d'après M. Berthelot (Mémoire cité), la mannite qui fermente donne de l'alcool et généralement de l'acide carbonique (2 volumes) et de l'hydrogène (1 volume environ), d'après la formule :

$$\underbrace{C^6H^7O^6}_{\text{Mannite.}} = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + 2CO^2 + H.$$

et cela tant que dure la fermentation. Mais l'improbabilité de cette origine est aussi manifeste que celle qui attribuerait l'hydrogène à la fermentation butyrique. En effet, c'est souvent dès le début, ou du moins dans les premiers jours de mes fermentations, que l'hydrogène s'est montré pour disparaître bientôt, précisément quand la mannite était formée. D'où on serait obligé de conclure que les premières parcelles de mannite produites se détruiraient, mais que la destruction s'arrêterait promptement.

En outre, M. Berthelot a vu que, pour que la mannite donne de l'alcool, de l'acide carbonique et de l'hydrogène, la présence de la craie est nécessaire. Dans mes expériences, la craie était presque toujours absente quand l'hydrogène était abondant. Les mêmes raisons s'opposent, il me semble, à ce que la mannite produite se dédouble en acide lactique et en hydrogène d'après l'équation :

$$\underbrace{C^6H^7O^6}_{\text{Mannite.}} = \underbrace{C^6H^6O^6}_{\text{Acide lactique.}} + H.$$

1° Il y a eu certainement plusieurs fermentations successives indiquées par la cessation et la reprise du dégagement gazeux. Dans la première fermentation, un produit visqueux se forme ; il n'est pas précipitable par l'alcool, ce qui le distingue de celui qui s'engendre dans la fermentation visqueuse vraie, comme nous le verrons maintes fois. Il se dégage de l'hydrogène en même temps que de l'acide carbonique. L'acide carbonique indiquerait la fermentation gummo-mannique ; mais l'hydrogène, qu'indique-t-il ? La fermentation butyrique ? Mais où est le ferment butyrique de M. Pasteur? Puis, cette fermentation serait très-prompte à se développer et bientôt elle cesserait ! Ce n'est pas probable. Pendant cette première période, il se forme de la levûre ronde petite (gummo-mannique), mais les grains sont isolés et ne paraissent avoir nulle tendance à se disposer en chapelets, comme les auteurs l'indiquent ;

2° La formation du produit qui a rendu le liquide épais a précédé l'apparition de la levûre ronde et des granulations moléculaires ;

3° Si la matière qui rendait le liquide épais n'est pas précipitable par l'alcool, plus tard il y en a une qui est précipitée ; mais ce produit n'est pas élastique comme celui obtenu dans les vraies fermentations visqueuses ;

4° Une autre fermentation se déclare, le gaz est uniquement formé d'acide carbonique et il se produit de l'alcool. Celui-ci est-il le résultat de l'action de la levûre bouillie, qui a repris sa puissance, ou des moisissures qui, comme on sait, donnent de l'alcool avec les liquides sucrés ?

5° Quand la fermentation est terminée, le liquide contient encore du sucre réducteur.

3e Expérience. — Blanc d'œuf : 31 grammes ; sucre de canne : 34 grammes ; eau : 216 grammes. Le flacon est bouché au liége.

La fermentation visqueuse a été longue à se déclarer, le liquide n'étant devenu un peu filant qu'après seize jours. Après un mois, il était en gelée. L'hydrogène ($^1/_3$) n'a été mêlé à l'acide carbonique ($^2/_3$) que dans le commencement. Je n'ai pu découvrir cependant la petite levûre, dite *gummo-mannique*, au grossissement de 400 diamètres, que j'ai employé le plus souvent dans ces recherches avec celui de 600 diamètres. Levûre moyenne ; de gros corpuscules peu réfringents.

4e Expérience. — Mêmes matériaux que dans l'expérience 3e. J'y ai ajouté de la craie dès le commencement, et, plus tard, de la poudre d'os calcinés. Aucune production de matière visqueuse. Le gaz a toujours été de l'acide carbonique pur. Cependant la levûre moyenne (gummique) et les granulations moléculaires se sont développées sous une belle apparence et abondamment. Dans l'expérience précédente, où la matière visqueuse a été abondante, la levûre moyenne était en bien moindre quantité. Il ne s'est produit ici ni levûre de bière, ni alcool, ni les vibrioniens de la fermentation butyrique ou autres analogues. La fermentation aurait-elle été essentiellement lactique ? Ça n'est pas probable, vu l'acidité très-grande qu'avait le liquide à la fin de l'opération et le dégagement abondant d'acide carbonique. Il ne s'est pas produit de ferment acétique. Dans les premiers jours, des bactéries vives se sont montrées, bien différentes de celles qui, selon M. Pasteur, sont propres à la fermentation butyrique. Celles que j'ai observées ne progressaient pas en glissant, mais étaient vives comme celles des liquides animaux qui se putréfient. Elles ne tardèrent pas à disparaître.

5e Expérience. — Blanc d'œuf cru : 32 grammes ; sucre : 34 grammes ; eau : 216 grammes ; os calcinés, en poudre, 5 grammes. Fiole pleine et bouchée au liége.

Matière visqueuse tardive, mais ensuite très-abondante ; le liquide est devenu en gelée ne pouvant plus sortir de la fiole ; cependant, les levûres ont été excessivement rares. L'hydrogène, au contraire, a été pendant longtemps en quantité égale à celle de l'acide carbonique. Les os calcinés semblent avoir été sans influence. La fermentation ne paraît pas avoir dévié de la visqueuse.

6e Expérience. — Blanc d'œuf cru : 26 grammes ; sucre : 32 grammes ; eau : 216 grammes ; craie dont j'ignore la provenance : 5 grammes (1).

Très-peu de levûre relativement à l'épaississement de la liqueur qui est devenue en gelée. Gaz contenant pendant longtemps *autant* d'hydrogène que d'acide carbonique et dans un moment peut-être de l'oxyde de carbone. Après deux mois et demi, belle levûre moyenne, des granulations moléculaires et quelques gros corpuscules peu réfringents.

7e Expérience. — Blanc d'œuf durci, coupé en morceaux ; eau sucrée : 250 centimètres cubes.

Cette fermentation a été faiblement visqueuse au commencement, puis la viscosité a disparu, et finalement il s'est produit de la levûre de bière et de l'alcool. Après plus d'un an, le liquide réduisait la liqueur bleue et n'agissait pas sur l'oxyde de bismuth. J'aurai à constater maintes fois ce fait, qui indiquerait la présence d'une substance autre que les sucres réducteurs ordinaires.

8e Expérience. — Jaune d'œuf cru : 20 grammes ; sucre : 34 grammes ; eau : 216 grammes. Fiole pleine et fermée au liége. (Une fois pour toutes, je dirai que les fioles ont été toujours remplies, sauf les quelques cas que j'indiquerai, et le plus souvent munies de tubes abducteurs des gaz.)

La transformation visqueuse a été remarquablement énergique et prompte. La matière visqueuse qui s'est produite est remarquable en ce qu'elle devient insoluble dans l'eau froide par l'action de l'alcool, et se désagrége seulement dans l'eau bouillante, ce qui n'est pas l'ordinaire et ce qui indique clairement que la substance qui épaissit le liquide peut différer de propriétés.

L'expérience a été arrêtée le troisième jour pour pouvoir étudier les produits obtenus, avant que toute autre fermentation soit venue les altérer (voir chapitre III).

9e Expérience. — Jaune d'œuf cru : 17 grammes ; sucre : 32 grammes ; eau : 216 grammes ; craie : 5 grammes.

Fermentation prompte à s'établir. La craie, ici comme avec le blanc d'œuf, ne paraît pas avoir modifié la marche de la fermentation. Le produit visqueux est manifestement plus soluble dans l'eau, après l'action de l'alcool, que dans l'expérience précédente.

Pas de levûre autre que les granulations moléculaires. Dans le commencement, gaz contenant à peu près autant d'hydrogène que d'acide carbonique, puis $^1/_3$ seulement d'acide carbonique, puis le gaz cesse totalement. Le liquide fermenté réduit l'oxyde de bismuth comme la liqueur bleue.

10e Expérience. — Jaune d'œuf cru : 23 grammes ; sucre : 34 grammes ; eau : 216 grammes ; poudre d'os calcinés : 5 grammes. Le liquide se transforme en gelée tellement épaisse qu'elle ne passe plus par le goulot. Dans le gaz prédomine d'abord l'hydrogène, puis l'acide carbonique, et le premier gaz finit par disparaître. Uniquement de la levûre moyenne et de nombreux amas de granulations moléculaires, sans levûre acétique, quoique le liquide ait acquis fortement l'odeur de cet acide.

11e Expérience. — Un jaune d'œuf durci ; eau sucrée : 250 centimètres cubes.

Cessation très-prompte du gaz, rapide transformation du sucre sous l'influence d'une matière aussi insoluble et cédant si peu à l'eau que le jaune d'œuf durci.

12e Expérience. — Vitelline lavée à l'eau et à l'alcool à 90 degrés, eau sucrée.

Une très-petite quantité de gaz contenant autant d'hydrogène que d'acide carbonique, mais qui s'est manifesté très-promptement. Levûre ronde petite, défaut absolu de levûre moyenne (gummique ?). Le liquide filant, quoique très-peu épaissi, après l'avoir été beaucoup plus le seizième jour, donne avec l'alcool de la matière visqueuse, tandis que, d'autres fois, un liquide

(1) Je note ceci à cause des phénomènes très-remarquables signalés par M. Béchamps et la découverte du *microzyma cretæ*.

très-épais, mais de formation récente, n'en donne que très-peu ou même pas. Quelques corpuscules bactériformes paraissant formés de granulations moléculaires accolées. Après deux mois, la fiole étant restée débouchée, production de levûre allongée (*mycodermæ vini*). Il ne s'est pas développé d'odeur acétique. Réduction de la liqueur bleue, mais non de l'oxyde de bismuth.

13e Expérience. — Vitelline lavée à l'alcool : 5 grammes; eau sucrée : 250 centimètres cubes.

C'est la gelée la plus épaisse que j'aie obtenue. Absence de tout gaz et de levûres, si ce n'est des granulations moléculaires souvent soudées. La levûre moyenne eût dû se développer, car la fermentation a été tout particulièrement gummique.

14e Expérience. — Vitelline, eau sucrée. Fiole ouverte et seulement à demi pleine. Production de matière visqueuse, malgré le libre accès de l'air, mais production aussi des levûres de bière et acétique (?) et de granulations moléculaires. Pas de moisissures.

15e Expérience. — Répétition de l'expérience précédente, mais avec addition de poudre d'os calcinés.

Ici encore, quoique le liquide fût à peine épaissi, l'alcool a donné un précipité visqueux, chatoyant. La présence des os calcinés a favorisé le développement de mycodermes divers. Pas d'autre levûre qu'une semblable à celle de la bière.

16e Expérience. — Vitelline, eau sucrée, craie. Fiole complétement remplie.

La craie a empêché la fermentation visqueuse. Production d'un corps sans action sur le sous-nitrate de bismuth et actif sur la liqueur cupro-potassique. Production de levûre moyenne, quoiqu'il ne se soit point fait de matière visqueuse, très-peu de granulations moléculaires. Quelques corpuscules peu réfringents. Le liquide, additionné d'une solution de potasse, devient épais. En faisant l'expérience sous la loupe, on voit qu'il se produit des corpuscules ovalaires, transparents, semblables à des œufs, qui disparaissent par un lavage à l'eau froide en laissant un résidu de chaux amorphe.

17e Expérience. — Répétition de l'expérience précédente en remplaçant la craie par de la poudre d'os calcinés.

Après quinze mois, liquide très-limpide, très-acide, odeur faible, aigrelette. La chaleur ne dégage aucune vapeur inflammable.

Comme dans l'expérience précédente, la potasse précipite une matière qui épaissit la masse et qui présente à la loupe, après agitation, des corpuscules arrondis ou ovalaires analogues à des masses de petits œufs de grenouille, flottants dans l'eau.

Ces corpuscules ne s'agglutinent pas, ne se fondent pas, mais flottent isolés dans le liquide d'où ils se déposent rapidement. Les acides dissolvent de suite ces corpuscules. L'acide oxalique les détruit, avec précipitation d'oxalate de chaux. Un grand excès de potasse, sans dissoudre la matière qui les forme, les mêle en leur enlevant la forme utriculaire. Le liquide fermenté réduit énergiquement la liqueur bleue, mais non l'oxyde de bismuth. Exposé sur la lame de platine, il laisse une cendre abondante. Bien différents de la craie, les os calcinés ont permis à la matière visqueuse de se produire si abondante, que la masse était comme une gelée pectique, mais qui n'a pas tardé à disparaître. Après un mois et demi, quelques rares globules analogues à la levûre de bière. Les levûres signalées comme spéciales à la fermentation visqueuse n'ont pas paru, avant et pendant que le liquide était épaissi. Le dixième jour, le gaz dégagé était de l'hydrogène pur. A la fin, une très-petite quantité de granulations moléculaires et de corpuscules bactériformes.

18e Expérience. — Sept fioles avec vitelline : 10 grammes, et 5, 10, 20, 30, 40, 50 et 60 grammes de sirop de sucre additionné d'une quantité suffisante d'eau pour remplir les fioles d'une contenance de 130 centimètres cubes. De ces expériences, exécutées les mêmes jours dans des conditions identiques de température, etc., il résulte que la production de la matière glutineuse est d'abord proportionnelle à la quantité de sucre, mais qu'ensuite une

dose trop forte de sucre, comme une dose trop faible, ne permet pas à la transformation d'atteindre son maximum. Je n'ai trouvé aucune levûre après vingt-trois jours de fermentation.

19e Expérience. — Contrairement à l'expérience précédente, le poids de la vitelline a varié, celui du sucre restant le même. Quatre fioles avec sirop simple : 30 grammes, et vitelline cuite et humide : 2, 5, 10 et 15 grammes, plus une quantité d'eau suffisante pour faire 130 centimètres cubes de liqueur.

Dans le commencement, la transformation du sucre est d'autant plus rapide que la quantité de vitelline est plus forte, mais ensuite l'équilibre se rétablit partout. Levûre moyenne, un peu ovalaire.

20e Expérience. — Chair maigre de bœuf, eau sucrée, odeur acétique, sans levûre allongée. Matière visqueuse abondante, soluble dans l'eau après précipitation par l'alcool. La matière visqueuse, desséchée sur SO^3, est dure, cassante, translucide. L'alcool précipitant, évaporé, donne de beaux cristaux de mannite. Gaz entièrement formé d'acide carbonique. La fiole étant restée débouchée après deux mois et demi, un microphyte avec spores s'est développé. Les fragments de chair, examinés à 400 diamètres, montrent nettement les filets nerveux à anses terminales.

21e Expérience. — Chair de bœuf bouillie, eau sucrée.

Le liquide est devenu très-épais après vingt-quatre jours. Levûre moyenne ovalaire, et levûre ronde petite (gummo-mannique). Granulations moléculaires souvent accolées, gros corpuscules peu réfringents. Pas de levûre allongée. Le liquide, desséché lentement sur une lame de verre, donne de longues houppes soyeuses de mannite.

22e Expérience. — Musculine extraite de la viande de bœuf, eau sucrée.

Liquide en gelée dès le cinquième jour, acide, odeur de levain, puis constatation de la levûre moyenne et des granulations moléculaires abondantes sept jours après que le liquide était en gelée. Une petite levûre elliptique, corpuscules bactériformes immobiles. Après quarante jours, gaz acide carbonique pur. Abondant précipité, par l'alcool, d'une matière visqueuse donnant avec l'eau une très-belle gelée et ayant la saveur fade d'une solution de gomme arabique.

23e Expérience. — Musculine de la viande de bœuf entièrement décolorée, lavée à l'eau, l'alcool et l'éther, puis desséchée : 17 grammes; sucre candi : 250 grammes; eau : 1500 grammes.

Nota. — Le sucre candi ne réduisait que des traces de liqueur bleue.

Le deuxième jour, le liquide ne réduit pas plus de liqueur bleue que la solution primitive. Globules sphériques de grosseurs très-diverses, n'ayant pas l'aspect de levûres. Le quatrième jour, liquide un peu glaireux. Rien avec l'alcool. 25 centimètres cubes de liquide ne suffisent pas pour décolorer 10 centimètres cubes de liqueur bleue. Aucun ferment distinct. Le cinquième jour, liquide très-visqueux dans les points en contact avec la musculine. Avec l'alcool, léger précipité très-peu élastique, de rares corpuscules très-peu apparents. Granulations moléculaires douteuses. 22 centimètres cubes décolorent 10 centimètres cubes de liqueur bleue. Le liquide alcoolique, d'où a été précipitée un peu de matière visqueuse, évaporé, donne des cristaux de sucre sans mannite. Après six jours, liquide comme de la glaire d'œuf. Le gaz apparaît seulement. Levûre ronde petite. Pas de granulations moléculaires. 16 centimètres cubes décolorent 10 centimètres cubes de liqueur bleue. Après sept jours, 11 centimètres cubes décolorent 10 centimètres cubes de liqueur bleue. Très-faible précipité par l'alcool, quoique le liquide soit épais. Le huitième jour, liquide plus trouble. 11 centimètres cubes décolorent 10 centimètres cubes de liqueur bleue. Le neuvième jour, 11 centimètres cubes décolorent 10 centimètres cubes de liqueur bleue. Le liquide est glutineux, acide. Des granulations moléculaires clair-semées.

Après onze jours, 8 centimètres cubes décolorent 10 centimètres cubes de liqueur bleue.

Après treize jours, levûre moyenne en grains isolés ou accolés, d'un diamètre plus gros que d'ordinaire, en moyenne de $0^{mm}.005$. $7^{cc}.8$ décolorent 10 centimètres cubes de liqueur bleue. Granulations moléculaires plus abondantes. Le quinzième jour, une levûre grêle, allongée (acétique?). $6^{cc}.7$ décolorent 10 centimètres cubes de liqueur bleue. Après vingt et un jours, $4^{cc}.5$ décolorent 10 centimètres cubes de liqueur bleue. Après vingt-quatre jours, $2^{cc}.5$ décolorent 10 centimètres cubes de liqueur bleue. Après vingt-sept jours, $1^{cc}.7$ décolorent 10 centimètres cubes de liqueur bleue. Liquide très-épais, odeur acétique. De gros corpuscules peu réfringents. Après trente-cinq jours, liquide totalement en gelée. $0^{cc}.9$ décolorent 10 centimètres cubes de liqueur bleue. Après un mois et demi, $0^{cc}.6$ décolorent 10 centimètres cubes de liqueur bleue. Le sucre est totalement interverti, car, après un mois et vingt-six jours, $0^{cc}.68$ décolorent 10 centimètres cubes de liqueur bleue, et, après l'ébullition avec quelques gouttes d'acide sulfurique, il faut encore $0^{cc}.68$. Mais il a fallu une fermentation d'un mois et demi pour rendre l'inversion complète. Bouilli avec l'acide sulfurique, le liquide ne dégage aucune odeur. Après deux mois et huit jours, corpuscules bactériformes. Liquide toujours épais. $0^{cc}.88$ décolorent 10 centimètres cubes de liqueur bleue. Après trois mois, liquide très-épais. $1^{cc}.26$ décolorent 10 centimètres cubes de liqueur bleue. Après cinq mois, liquide trouble, moins visqueux. Odeur fortement acétique. $2^{cc}.3$ décolorent 10 centimètres cubes de liqueur bleue. Après six mois et demi, odeur franche et aromatique de vinaigre. Corpuscules analogues à des vibrions, souvent très-longs, immobiles. Levûre grêle, allongée. Le liquide réduit la liqueur bleue, même à froid, mais sans dépôt de cuivre métallique. Après neuf mois, liquide épais. Son degré d'acidité est tel que 100 centimètres cubes neutralisent 21 centimètres cubes d'une liqueur de soude caustique, correspondant à $0^{gr}.2457$ d'acide sulfurique monohydraté, soit, par litre, $2^{gr}.45$.

Dans cette expérience, j'ai déterminé aussi la quantité de matière visqueuse existant à différentes époques. J'ai toujours opéré en précipitant 25 centimètres cubes de la liqueur en fermentation (représentant $3^{gr}.79$ de sucre) par 50 centimètres cubes d'alcool à 81 degrés.

Voici les résultats obtenus :

	Poids de la matière visqueuse sèche.		Poids de la matière visqueuse sèche.
Après quinze jours.....	$0^{gr}.15$	Après un mois et sept jours...	$0^{gr}.24$
— seize jours.....	$0^{gr}.20$	— un mois et quinze jours.	$0^{gr}.24$
— vingt-deux jours.....	$0^{gr},18$	— deux mois.....	$0^{gr}.25$
— vingt-cinq jours.....	$0^{gr}.20$	— trois mois.....	$0^{gr}.22$
— un mois.....	$0^{gr},20$ (1)	— cinq mois et demi.....	$0^{gr}.13$

et, après neuf mois, matière visqueuse = $0^{gr}.245$. Mais cette dernière matière visqueuse n'a plus l'aspect accoutumé. Elle semble altérée et contient une grande quantité de levûre et de granulations moléculaires. On voit que le poids de la matière visqueuse a toujours été fort éloigné de la proportion de 45.5 pour 100 du poids du sucre. J'aurais dû obtenir $1^{gr}.72$ au lieu de $0^{gr}.20$, qui est le chiffre le plus élevé de matière pure constatée.

24e Expérience. — Cette expérience, complémentaire de la précédente, m'a servi à étudier e gaz dégagé. Elle eut lieu dans les mêmes conditions et avec des matériaux identiques.

Gaz dégagé en vingt-quatre heures : le 5e jour = 8 centimètres cubes formé par de l'air.
— le 6e jour = 3 centimètres cubes.
— le 10e jour = Néant.
— le 11e jour = Quelques bulles.

Pendant les 15e, 16e, 17e, 18e et 19e jours, 12 centimètres cubes formé d'acide carbonique.

Pendant les 20e, 21e et 22e jours, 9 centimètres cubes : acide carbonique, 8 centimètres cubes; hydrogène, 1 centimètre cube.

Le dégagement gazeux continue dans ces proportions pendant un mois et demi. Le liquide est en gelée.

(1) A dater de ce jour, la matière visqueuse précipitée est toujours mélangée de levûres.

Après deux mois et demi, le gaz s'élève à 12 centimètres cubes en quatre jours. C'est de l'acide carbonique pur, sauf une bulle qui est peut-être de l'azote.

Après trois mois, le gaz s'élève à 14 centimètres cubes par jour. C'est de l'acide carbonique, sauf une bulle. Après cinq mois, il ne se dégage plus de gaz.

Des deux expériences qui précèdent, on conclut : 1° que le liquide, quoique filant dès le quatrième jour, ne donne rien avec l'alcool; 2° que le liquide est filant, sans qu'on puisse y déceler de ferments; 3° que la matière visqueuse est abondante, sans qu'il existe de mannite; 4° que le gaz n'a apparu qu'après la production de la matière visqueuse.

25e Expérience. — Fragments de ventricule de cœur d'homme lavés à l'eau, eau sucrée: Le vingt et unième jour, le liquide est en gelée. L'alcool y donne un abondant précipité élastique. Le liquide réduit énergiquement la liqueur bleue, sans réduire le sous-nitrate de bismuth.

26e Expérience. — Tendon de bœuf frais : 20 grammes; eau sucrée : 250 grammes.

Expérience remarquable par l'action très-intense et très-prompte d'une substance cédant aussi peu à l'eau et aussi résistante que le tendon. Action qui a produit une matière visqueuse abondante et de la levûre moyenne déjà après quarante-huit heures. Très-peu de granulations moléculaires. Corpuscules peu réfringents.

27e Expérience. — Cartilage frais du bord inférieur de l'omoplate non ossifiée d'un jeune mouton : 8 grammes; eau sucrée : 250 grammes.

Action remarquable du cartilage. Production d'une quantité très-notable d'alcool, sans un seul grain de levûre de bière et sans moisissures. Faible action du cartilage pour produire la matière visqueuse, quoique la levûre moyenne, ronde et ovalaire ($0^{mm}.0033$ en moyenne) ait été belle et abondante dès le douzième jour. Dégagement abondant d'acide carbonique pendant près de cinq mois. Présence dans les premiers jours de bactéries et de monades fort vives.

Réduction énergique de la liqueur bleue, sans qu'il y ait réduction d'une trace d'oxyde de bismuth. A la fin, l'acidité de la liqueur était représentée, par litre, par $0^{gr}.096$ d'acide sulfurique monohydraté.

28e Expérience. — Peau de la face dorsale d'un pied d'homme, lavée à l'eau et coupée en lanières; eau sucrée.

Liquide épaissi après quarante-huit heures, avant l'apparition de la levûre moyenne, qui n'a eu lieu que le huitième jour. Action extrêmement prompte de la peau. Granulations moléculaires. Cessation rapide du gaz dès le quatrième jour.

29e Expérience. — Peau humaine, en lanières, lavée à l'eau alcaline, raclée, puis lavée à l'eau et à l'alcool. Poids, mouillé : 85 grammes; sucre : 500 grammes; eau : 1000 grammes. Densité du liquide = 24° Baumé.

Le neuvième jour, liquide filant, quelques granulations moléculaires incertaines, pas d'autre levûre. Le dixième jour, le liquide est comme du blanc d'œuf. L'alcool n'y produit qu'un faible précipité. Le onzième jour, de la levûre moyenne. J'enlève les lanières de peau, mais l'alcool ne donne *aucun précipité* avec le liquide. Le liquide alcoolique est entièrement neutre. Évaporé, il donne de la mannite; cependant, il ne s'est pas produit de levûre ronde petite (gummo-mannique). Le liquide est distillé pour retirer l'alcool. Le résidu sucré est remis avec la peau. Mais il ne se produit plus de fermentation visqueuse.

Cependant, après un mois, la surface du liquide est recouverte d'un voile formé de levûre moyenne, d'un diamètre de $0^{mm}.0033$, avec un nucléole au moins. Il n'y a pas de levûre de bière. L'acide carbonique se dégage abondamment pendant trois mois. Alors l'ébullition chasse de l'alcool du liquide, sans qu'il se soit produit ni levûre de bière, ni moisissures. Après cinq mois et demi, $0^{cc}.31$ de liquide fermenté décolorent 10 centimètres cubes de liqueur bleue.

30e Expérience. — Tissu propre du testicule d'homme divisé en fragments, eau sucrée.

M. Berthelot ayant signalé dans le tissu du testicule une action spéciale sur certaines matières sucrées (transformation de la mannite, de la dulcine et de la glycérine en sucre) (1); je me suis demandé si, en provoquant la fermentation visqueuse avec ce tissu, je n'arriverais pas à des résultats particuliers. Le tissu testiculaire n'a imprimé à la marche de la fermentation visqueuse rien d'anormal. Gelée dès le sixième jour, précipitable par l'alcool en une matière blanche, chatoyante. L'acide carbonique, au lieu d'être mêlé d'hydrogène, qui n'a jamais paru, s'est trouvé après deux mois mélangé à de l'azote (2). Déjà, dans une expérience précédente, l'azote m'a semblé se dégager. Le liquide était en gelée avant l'apparition de toute autre levûre que des granulations moléculaires extrêmement ténues. La levûre moyenne n'a apparu qu'après plus d'un mois. Après quatre mois et demi, des bactéridies et des filaments comme des vibrions immobiles. Après deux ans et quatre mois, le liquide est encore épais, très-filant. Odeur acétique, sans levûre acétique. Levûre moyenne, souvent ovalaire, à un petit nucléole, ou en chapelets. Quelques très-rares globules de levûre de bière. Des corpuscules peu réfringents.

31e Expérience. — Tissu propre du testicule : 8 grammes; sucre candi : 150 grammes; eau : 912 grammes.

Le liquide est filant avant l'apparition des levûres dites *visqueuses* et du gaz, qui ne se montre que le douzième jour. Il y avait alors de la petite levûre ronde (diamètre : $0^{mm}.0015$).

32e Expérience. — M. Berthelot ayant remarqué que les propriétés du testicule, comme ferment, se trouvaient exaltées après une première action, les fragments du testicule ayant servi à l'expérience précédente ont été lavés et ajoutés à une dissolution de sucre candi (50 grammes pour 200 grammes d'eau).

Déjà, après une demi-heure, le liquide réduit abondamment la liqueur bleue, ainsi que l'oxyde de bismuth. La puissance d'inversion du tissu est augmentée. Liquide légèrement acide après une heure et quart. Le sixième jour, quelques grains de levûre moyenne et des granulations moléculaires, quoique le liquide ne soit pas épaissi. Le gaz se montre le onzième jour. Le quatorzième jour, le liquide est un peu épaissi. Indépendamment de la levûre moyenne, il y a de la levûre acétique? Le gaz est abondant. Après un mois et demi, le liquide est seulement filant. Le tissu du testicule n'a produit la fermentation visqueuse que d'une manière tout à fait imparfaite.

33e Expérience. — Le tissu testiculaire ayant servi aux deux expériences précédentes est remis dans une nouvelle eau sucrée.

Belle levûre moyenne, souvent elliptique, à nucléole, sans épaississement du liquide, qui ne l'était ni après trois mois, ni après un an. Il ne s'est pas produit d'alcool sensible, quoique de l'acide carbonique se soit dégagé. La liqueur réduit la liqueur bleue, et, après quelques heures de repos, il y a dépôt de cuivre métallique résistant à l'acide chlorhydrique étendu. Le tissu du testicule est altéré. En l'écrasant sous le microscope, les canalicules spermatiques se déroulent en longs rubans contournés, mais formés de fines granulations. Le tissu testiculaire n'a cette fois produit aucune trace de matière visqueuse.

34e Expérience. — Épididyme lavé, eau sucrée.

Après quatre jours, le liquide, à peine épaissi, a l'odeur de la viande crue.

Production de belle levûre moyenne et de gaz abondant. Le liquide n'est épais que le vingt-huitième jour, quand le gaz cesse de se produire. Après deux mois, le liquide est à peine épaissi.

35e Expérience. — Tunique albuginée du testicule, eau sucrée.

---

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, 1857, t. L, p. 369 et suiv., Transformation de la mannite, etc., en sucre.

(2) Provenant sans doute de l'altération de la matière testiculaire (azotée), comme l'a vu M. Berthelot en faisant fermenter de la mannite avec le fromage frais (Mémoire cité).

36e Expérience. — Tunique vaginale du testicule lavé, eau sucrée.
Ces deux expériences marchent identiquement comme l'expérience 34.

37e Expérience. — Rate d'homme lavée ; eau sucrée.
On a obtenu la fermentation visqueuse avec tous ses caractères, mais on n'a jamais constaté ni granulations moléculaires, ni hydrogène, tandis que la levûre moyenne s'est développée abondamment, mais bientôt munie d'un gros appendice contourné, analogue à celui qui se produit chez les spores qui germent. Le gaz carbonique pur se dégageait déjà et le liquide avait changé de nature avant que celui-ci ait acquis une action sur la liqueur cupro-potassique, ce qui montre que le sucre se détruisait au fur et à mesure qu'il était interverti.
Le tissu de la rate était en putrilage après deux mois et demi. Il ne s'est développé que des bactéridies sans infusoires.

38e Expérience. — Foie d'homme, coupé et lavé ; eau sucrée.
La liqueur (quatrième jour) est en gelée tellement épaisse qu'elle ne coule qu'avec peine, sans qu'il y ait d'autre levûre que des granulations moléculaires très-fines et abondantes. Dans les premiers jours, le gaz contient de l'hydrogène. Le dixième jour seulement apparaît la levûre moyenne, et, le quatorzième, une grosse levûre semblable à celle de la bière.

39e Expérience. — Poumon d'homme, coupé et lavé ; eau sucrée.
Le liquide était devenu une gelée, et le dégagement d'hydrogène et d'acide carbonique était abondant avant l'apparition de toute levûre et des granulations moléculaires qui ne se sont montrées que dans une deuxième phase, avec une recrudescence de gaz.
Le second jour, bactéries et monades très-vives. Le cinquième jour, des corpuscules peu réfringents, sans levûre.

40e Expérience. — Rein d'homme, coupé et lavé ; eau sucrée.
Le liquide était très-épaissi avant l'apparition du pouvoir réducteur. Il était en gelée, réduisait énergiquement la liqueur bleue et dégageait abondamment de l'acide carbonique pur, avant l'apparition d'autre levûre que des granulations moléculaires. La levûre moyenne n'a paru que longtemps après, le vingt-quatrième jour.

41e Expérience. — Pancréas d'homme, coupé et lavé ; eau sucrée.
Ici encore le gaz se dégageait, les granulations moléculaires étaient abondantes, la réaction était acide et il n'y avait que des traces de sucre interverti ; mais, le lendemain, ce sucre avait beaucoup augmenté. Gaz presque uniquement formé d'acide carbonique. Le liquide n'a jamais été bien épais et la levûre moyenne rare. Quelques corpuscules peu réfringents.

42e Expérience. — Intestin grêle d'homme, fendu et lavé ; eau sucrée.
Action très-prompte. Production de trois levûres : le troisième jour, celle de $0^{mm}.0015$; après le huitième jour, celle de $0^{mm}.0033$, et, après deux mois (la fiole s'est trouvée débouchée), l'acétique ? Gaz abondant contenant dans les premiers jours $^1/_4$ d'hydrogène. Cependant, on n'arrive pas à la gelée.

43e Expérience. — Mésentère d'homme, lavé et coupé ; eau sucrée.
Le mésentère possède un grand pouvoir d'inversion sur le sucre. La présence de l'odeur alcoolique dès le quatrième jour, puis la persistance de l'odeur de moût de raisin, me font regretter de n'avoir pas recherché l'alcool. Le quatrième jour, le gaz était peu abondant ; mais il l'est devenu à dater du onzième jour. C'était de l'acide carbonique pur. Absence complète de levûre de bière et acétique, mais levûre moyenne très-abondante, ainsi que les granulations moléculaires.

44e Expérience. — Fragments de vessie d'homme, lavés ; eau sucrée.
La vessie a une action très-prompte sur le sucre, et la gelée apparaît accompagnée d'un fort dégagement gazeux. Formation de mannite sans qu'il se produise d'autre levûre que des granulations moléculaires très-fines et encore en très-petit nombre. Ni la levûre gummique, ni la levûre gummo-mannique, n'ont paru.

45e et 46e Expériences. — Aorte d'homme, fraîche, dépouillée de tissu cellulaire : 5 grammes ; sucre : 20 grammes ; eau : 100 grammes. Dans la seconde expérience, le sucre ordinaire fut remplacé par le sucre candi.

Le liquide est très-épaissi après trois jours, et cependant, un mois et demi après, il n'existe que des corpuscules peu réfringents, sans levûre. Après trois mois et demi, il y a de la levûre petite ($0^{mm}.0015$) et des bactéridies. La levûre moyenne n'a été trouvée que le quatrième mois. Après deux ans et trois mois, le liquide est encore très-épais et l'alcool y produit un abondant précipité blanc, chatoyant.

47e Expérience. — Veine-cave d'homme, fraîche, dépouillée du tissu cellulaire : 3 grammes ; sucre : 20 grammes ; eau : 100 grammes. Une seconde expérience a été faite avec le sucre candi.

Fermentation visqueuse normale, puis production de levûre de bière après un mois et demi. Dans toutes les expériences où j'ai employé le sucre candi, j'ai constaté que les réactions étaient plus lentes qu'avec le sucre ordinaire et que le dégagement gazeux mettait plus longtemps à se manifester énergiquement.

48e Expérience. — Cervelle (hémisphères cérébraux) d'homme, lavée ; eau sucrée.

La matière cérébrale transforme rapidement le sucre en gelée visqueuse, sans qu'il se dégage de gaz. L'acide carbonique apparaît ensuite faiblement et sans hydrogène. Odeur analogue à celle de l'empois. Les granulations moléculaires et la levûre moyenne n'ont été observées que fort tard. La gelée est très-persistante et dure, sans altération, pendant plus de deux ans. Il y a alors de la levûre acétique portant un nucléole à chaque extrémité. Corpuscules peu réfringents. Nombreuses lames de cholestérine.

49e Expérience. — Moelle épinière d'homme, eau sucrée.

La moelle épinière paraît encore plus active que la pulpe des hémisphères. Le premier gaz contient plus d'hydrogène que d'acide carbonique et aussi un gaz phosphoré ou sulfuré qui noircit le mercure, mais bientôt le gaz est de l'acide carbonique seul. Les levûres se montrent très-promptement, la moyenne et la ronde petite après quarante-huit heures, sans granulations moléculaires. Le onzième jour, une grosse levûre comme celle de la bière et des granulations moléculaires. Après un mois et demi, cholestérine et mannite.

50e Expérience. — Moelle allongée d'homme, eau sucrée.

Comme avec la moelle épinière.

51e et 52e Expériences. — Caillot fibrineux d'un cœur d'homme, lavé : 2 grammes ; eau sucrée.

Gelée épaisse et levûre moyenne abondante, sans granulations moléculaires. Après un an, l'alcool précipite abondamment, du liquide très-épais, une matière visqueuse, élastique et très-blanche. Le liquide, séparé de la matière visqueuse, réduit énergiquement la liqueur bleue et nettement l'oxyde de bismuth. Odeur acétique suave, quoiqu'on ne découvre pas de levûre allongée. Les caillots sont presque entièrement dissous.

53e Expérience. — OEufs du poisson appelé, en Provence, *galinette* (*Trigla hirundo*, Risso) ; eau sucrée.

Il est remarquable combien des œufs de poisson entiers, revêtus d'une enveloppe résistante, ont rapidement transformé le sucre en matière visqueuse abondante, quoique le liquide n'ait contenu pendant longtemps que des granulations moléculaires, les levûres plus grosses ne s'étant montrées que bien après. Dès le troisième jour, le liquide était épaissi, les œufs étaient gonflés et laissaient échapper par la pression une très-grande quantité de l'ichthyline de Valenciennes et Frémy. Après le treizième jour, le liquide avait pris une odeur de poisson et poivrée en même temps.

54e Expérience. — Sperme, eau sucrée.

Production d'alcool et d'acide carbonique abondant, sans levûre de bière et sans moisis-

sures. Absence de matière visqueuse, quoique la levûre moyenne et les granulations moléculaires se soient produites abondamment. Après cinq mois, quelques grains de levûre ont donné naissance à un prolongement long de 3 ou 4 diamètres de la levûre.

55e Expérience. — Fromage frais obtenu par la coagulation de 100 grammes de lait, lavé une seule fois à l'eau ; eau sucrée : 250 grammes.

Épaississement lent du liquide qui reprend rapidement sa fluidité première. Dégagement très-prolongé d'acide carbonique pur, sans qu'il paraisse s'être formé d'acide butyrique. Levûre moyenne, ronde ou elliptique, à grains souvent accolés par deux ou par trois. Petite levûre ronde, de $0^{mm}.0015$. Après un an et trois mois, pas de levûre allongée.

56e Expérience. — Caséine dissoute dans l'ammoniaque et obtenue en lames transparentes par la dessiccation : 2 grammes ; eau sucrée : 125 grammes.

Le liquide n'était que filant à la fin de l'expérience, qui a été arrêtée le quatorzième jour, pour étudier les produits formés. Le gaz n'a été qu'en très-petite quantité.

57e Expérience. — Répétition de l'expérience précédente, avec $0^{gr}.5$ seulement de la même caséine.

Liquide épais dès le huitième jour, avec granulations moléculaires et quelques très-rares globules de levûre moyenne. Le gaz a apparu le onzième jour. A dater du vingtième jour, gaz, odeur acétique, liquide épais, abondante levûre moyenne, une petite quantité de levûre acétique et des baguettes bactériformes. Après un an et quatre mois, le liquide donne avec l'alcool un abondant précipité blanc.

58e Expérience. — Urine albumineuse d'homme, eau très-sucrée.

Le liquide est épaissi (sixième jour) avant l'apparition du gaz et sans levûres. L'urine perd rapidement son odeur pour en prendre d'abord une phosphorée, avec dégagement de fumées blanches, puis une agréable de fruits ou de moût de raisin (douzième jour), et enfin une de fruits moisis ou gâtés (vingt-cinquième jour). Production de levûre identique à celle de la bière, avec dégagement d'acide carbonique pur, et, plus tard, d'autres levûres et de corpuscules réfringents. Après quatre mois, la fiole s'étant débouchée, abondante production de la torulacée de l'eau de levûre, figurée par M. Pasteur à la figure 15 (Mémoire cité) et qu'il indique aussi comme se développant dans l'urine qui s'altère. C'est une des gelées les plus épaisses que j'ai obtenues. L'alcool y produit un abondant précipité visqueux entraînant la matière colorante. Après cinq mois, tout le sucre a à peu près disparu. Le liquide est très-épais après deux ans et demi et même encore après plus de quatre ans.

59e Expérience. — Ichthyocolle, eau sucrée.

Fermentation visqueuse normale avec production de levûre moyenne, odeur de vin nouveau, puis odeur de fruits qui s'exalte par la chaleur. Il ne s'est pas produit d'alcool.

60e Expérience. — Gélatine ordinaire : 2 grammes ; eau sucrée : 125 grammes.

Le liquide est devenu épais (huitième jour) sans qu'il soit possible d'y découvrir de levûres. Hydrogène ($^1/_3$) avec acide carbonique ($^2/_3$) longtemps après l'épaississement du liquide (vingt-quatrième jour). Levûre moyenne, granulations moléculaires et bactéridies abondantes. Réduction de la liqueur bleue et de l'oxyde de bismuth. Précipité blanc par l'alcool.

Nota. — Je ferai remarquer, avec M. Berthelot (1), que les produits artificiels, gélatine, ichthyocolle, agissent sur le sucre comme les matières azotées, non cristallisées, naturelles.

61e Expérience. — Osséine préparée avec une omoplate de mouton, eau sucrée.

Aucune production de matière visqueuse. Inversion rapide du sucre. Les levûres moyennes et petites ne se sont montrées qu'en petit nombre. Quoiqu'il n'y ait pas eu production de levûre de bière ni de moisissures, le sucre a donné beaucoup d'acide carbonique et d'alcool.

(1) Sur la fermentation alcoolique (*loc. cit.*).

Odeur de cidre. Pas de granulations moléculaires. Présence d'une matière réduisant énergiquement la liqueur bleue, sans agir sur l'oxyde de bismuth. Persistance de l'hydrogène; puis, après deux mois, quand la levûre acétique a paru, acide carbonique pur et abondant. La mannite n'a pas été recherchée.

62e Expérience. — Gluten humide de bonne qualité : 10 grammes; eau sucrée : 150 grammes.

Le liquide était très-épais (septième jour); il ne contenait que des granulations moléculaires très-fines. Il se dégageait beaucoup de gaz. Le gluten ne tarde pas à s'altérer, à devenir diffluent (douzième jour), et le liquide à prendre une odeur désagréable. Ce n'est que le vingt et unième jour que j'ai trouvé la levûre moyenne. Des baguettes grêles comme des vibrions immobiles. Le liquide est encore épais après un an et deux mois.

63e Expérience. — Eau ayant servi à laver la farine pour l'extraction du gluten, filtrée et contenant l'albumine du blé à laquelle j'ai donné ailleurs le nom de *sitosine* (1); sucre.

Action énergique et rapide. Liquide en gelée (sixième jour) avant l'apparition de toute levûre. Le gaz reparaît une seconde fois, le vingt-troisième jour, sans qu'il y ait encore aucune levûre que des granulations moléculaires, souvent groupées en longs filaments, seuls corps figurés existants, même après deux mois et vingt-deux jours. La fiole s'étant trouvée ouverte dans le cinquième mois, production de levûre de bière, sans moisissures et sans alcool. Matière réduisant la liqueur bleue, inactive sur le sous-nitrate de bismuth. Matière visqueuse très-abondante, chatoyante.

64e Expérience. — Lait d'amandes douces : 220 grammes; sirop de sucre : 50 grammes.

Le liquide était en gelée (sixième jour), qu'il ne contenait que des granulations moléculaires. Beaucoup de gaz acide carbonique pur. Levûre moyenne le dix-septième jour. Après deux mois, odeur de fromage frais, plus de gaz. L'alcool précipite la matière visqueuse, blanche, très-élastique.

65e Expérience. — Légumine extraite de haricots blancs, eau sucrée.

Le liquide est déjà presque en gelée après quarante-huit heures. Le gaz est abondant; des granulations moléculaires. Après cinquante-quatre heures, le liquide est tellement épais qu'il ne sort plus par le goulot. Gaz acide carbonique pur et très-abondant. La levûre moyenne ne se montre rare que le quatorzième jour. Corps immobiles ayant l'apparence de vibrions. Après deux mois et demi, corpuscules peu réfringents. Gaz abondant. Dans le quatrième mois, la fiole ayant été débouchée, voile formé d'un mycoderme allongé, grêle. Après un an et deux mois, odeur de bière et levûre de bière, ovalaire, à un nucléole. Avec l'alcool précipité blanc, abondant, élastique.

66e Expérience. — Eau de riz, limpide; sucre.

Après six jours, liquide filant, levûre moyenne et granulations moléculaires, pas de gaz. Puis disparition prompte de la matière qui rendait le liquide filant dans les premiers jours. Le gaz a été toujours très-peu abondant. Il ne s'est pas produit de levûre de bière, ni de levûre acétique. L'amidon de riz n'a pas paru altéré après plusieurs mois et il est aisé de le distinguer de la levûre à l'aide de l'iode. Le liquide n'a jamais été en gelée, quoique la levûre moyenne ait été abondante.

En résumé, des expériences qui précèdent, il résulte les faits suivants : La fermentation visqueuse s'est déclarée 60 fois (dont 7 fois faiblement) dans les expériences 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 62, 63, 64, 65 et 66 = 60 fois.

---

(1) *Moniteur scientifique*, t. VIII, 1866, Recherches sur la constitution chimique des substances albuminoïdes.

La fermentation visqueuse n'a pas paru dans les expériences 1, 4, 16, 33, 54 et 61 = 6 fois.

Dans l'expérience 2, la matière visqueuse était différente de celle obtenue dans les autres, peut-être aussi dans l'expérience 66.

Il y a eu production de matière visqueuse avant celle de la levûre moyenne, qui s'est montrée quelquefois postérieurement, ou n'a jamais paru, dans les expériences 2, 12, 13, 23, 24, 28, 39, 44, 45, 46, 48, 53, 60, 63 et 64 = 15 fois.

La levûre moyenne s'est montrée, ainsi que la matière visqueuse, mais quelquefois en très-petite quantité, dans les expériences 3, 5, 10, 14, 17, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 30, 32, 34, 35, 36, 37, 40, 41, 42, 43, 45, 46, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 55, 56, 57, 59, 62, 64, 65 et 66 = 40 fois.

La levûre moyenne s'est produite sans qu'il y ait eu formation de matière visqueuse, dans les expériences 4, 7, 16, 27, 33, 54 et 61 = 7 fois.

Il y a eu production de granulations moléculaires et de matière visqueuse dans les expériences 2, 5. 6, 9, 10, 12, 13, 14, 17, 20, 21, 22, 23, 25, 26, 27, 28, 30, 32, 34, 35, 36, 38, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 57, 58, 60, 62, 63, 64, 66 = 42 fois.

Il y a eu production de matière visqueuse avant les granulations moléculaires, qui se sont montrées quelquefois après, dans les expériences 4, 16, 27, 33 et 54 = 5 fois.

Il y a eu production de la petite levûre ($0^{mm}.0015$) ou gummo-mannique seulement dans les expériences 2, 12, 21, 23, 31, 42, 46, 49, 55, 58 et 61 = 11 fois.

Il y a eu production de levûre de bière dans les expériences 7, 14, 16? 38, 47, 49, 58, 63 et 65 = 9 fois.

J'ai constaté la présence de la levûre acétique dans les expériences 12, 14, 17, 23, 32, 48, 57, 61 et 66 = 9 fois.

Les corpuscules peu réfringents ont été observés dans les expériences 3, 6, 12, 16, 21, 23, 26, 30, 39, 41, 46, 47, 48, 53, 58 et 65 = 16 fois.

Les bactéries très-vives se sont montrées dès le début des expériences 4, 27, et 39 = 3 fois. Des monades très-vives se sont produites dans deux cas avec le cartilage et avec le poumon. Des bactéridies ou des corpuscules allongés comme des vibrions immobiles ont été observés, mais généralement tardivement, dans les expériences 4, 5, 7, 12, 17, 21, 22, 23, 24, 26, 30, 34, 37, 40, 41, 46, 53, 54, 57, 58, 59, 60, 62 et 65 = 24 fois.

Le liquide était déjà très-épais et cependant l'alcool n'en précipitait pas de matière visqueuse dans les expériences 2, 23 et 29 = 3 fois.

J'ai constaté (cela à dû exister d'autres fois) que l'alcool a donné un précipité blanc, élastique, dans les expériences 8, 12, 15, 20, 22, 24, 25, 30, 37, 46, 51, 52, 53, 57, 58, 60, 63, 64 et 65 = 19 fois.

Le liquide, d'abord épais, perd plus ou moins rapidement sa viscosité dans les expériences 2, 12, 41, 55 et 66 = 5 fois.

Le liquide est très-visqueux avant l'apparition d'aucun gaz dans les expériences 13, 24, 58 et 66 = 4 fois.

Le liquide est très-épais, avec dégagement d'acide carbonique, sans hydrogène, qui a été recherché dès le début dans l'expérience 45. Le fait a dû se produire d'autres fois.

Dans les expériences 4, 16, 37, 40 et 58, l'hydrogène a pu exister, dans le commencement, avec l'acide carbonique ; mais, quand j'ai recherché le premier de ces gaz, je ne l'ai pas trouvé.

La fermentation a été accompagnée d'acide carbonique et d'hydrogène constatés dans les expériences 2, 3, 5, 6, 9, 10, 12, 24, 38, 39, 41, 42, 49, 52, 60 et 61 = 16 fois. Les deux ga ont pu exister simultanément d'autres fois, mais ils n'ont pas été recherchés.

Dans l'expérience 17, il a été constaté un dégagement d'hydrogène sans acide carbonique.

Dans l'expérience 30, l'acide carbonique était mêlé d'azote.

J'ai constaté l'existence de la mannite dans les expériences 3, 5, 6, 11, 13, 18, 19, 20, 21, 26, 28, 29, 31, 32, 34, 35, 36, 37, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 49, 50 et 56 = 30 fois, quoique la levûre dite *gummo-mannique*, par M. Pasteur, n'ait été retrouvée que 11 fois.

Dans l'expérience 23, j'ai recherché la mannite et je ne l'ai pas trouvée.

J'ai constaté la production de l'alcool, qui a dû être plus fréquente dans les expériences 11,

13, 23, 27, 29, 54, 56 et 61 = 8 fois, sans qu'il n'y ait jamais eu formation de levûre de bière. Une fois, il s'était développé des moisissures.

Dans l'expérience 7, il y a eu production d'alcool et de levûre de bière. Je ne compte pas l'expérience 2, faite avec de la levûre de bière bouillie.

On a constaté qu'à la fin des expériences, les liquides 7, 12, 16, 17, 25, 27, 33, 58, 63 et 65 (celui-ci faiblement) = 10 fois, réduisaient la liqueur bleue et ne réduisaient pas l'oxyde de bismuth.

Avec les liquides 8, 9, 51, 52, 60 et 61 = 6 fois, il y avait réduction de l'oxyde de bismuth comme de la liqueur cupro-potassique.

Avec les liquides 4, 38 et 64, la liqueur bleue devenait violette (présence de matières albuminoïdes).

Enfin, dans l'expérience 33, il y a eu production d'un corps réduisant l'oxyde de cuivre à l'état de cuivre métallique, circonstance que nous verrons souvent se présenter dans la suite de ce travail.

J'ai raconté les résultats que j'ai obtenus. De ces faits matériels, brutaux, je ne tirerai pour le moment aucune autre conclusion que celle-ci : Mes expériences ne sont pas favorables à l'opinion de M. Pasteur, qui veut que le sucre se transforme en matière visqueuse et en mannite sous l'influence de levûres, celles-ci n'ayant souvent paru qu'après la matière visqueuse et quelquefois pas du tout.

(*La suite prochainement.*)

EMPLOI DU SULFURE DE SODIUM DANS LE TANNAGE

Par Guillaume Eitner

Directeur de la tannerie expérimentale de Vienne.

Depuis longtemps déjà des tanneurs intelligents avaient reconnu que la chaux est loin de posséder toutes les qualités d'un bon moyen de pelanage; dès lors on songea à des améliorations, et le procédé épilatoire reçut des perfectionnements successifs.

Après avoir commencé d'abord par ajouter de la soude à la chaux jusqu'alors en usage, on se servit successivement, pour l'opération du pelanage, de trois sortes de moyens qui furent : l'orpiment, connu depuis longtemps et qui avait été importé de l'Orient sous le nom de *rusma* (1), la chaux verte de Böttger (2) et celle dite *gazeuse*. Dans tous ces agents, le principe actif était le sulfhydrate de calcium. Versés sur la peau, du côté du grain, ils dissolvaient les poils en une sorte de bouillie; le temps au bout duquel la dissolution s'opérait était proportionnel à la plus ou moins grande quantité de sulfure de calcium que renfermaient les ingrédients. Dans ce traitement le poil était nécessairement perdu. Pour sauver ces débris précieux, on appliqua les préparations du côté de la chair, et l'on réussit à éviter l'inconvénient.

Plus tard, Lindner (3) prépara l'extrait aqueux des substances ci-dessus, qu'il débarrassa ainsi de certains de leurs éléments inactifs par eux-mêmes et ne jouant dans le pelanage que le rôle d'impuretés. La préparation formait une dissolution limpide, dont la force pouvait être réglée par l'aréomètre de Baumé; et les peaux qu'on immergeait dans ce liquide étaient épilées plus proprement et plus rapidement qu'avec les mêmes substances employées sous forme de bouillie.

Des praticiens fort compétents reconnaissaient aux cuirs traités par cette méthode une qualité supérieure par rapport à ceux qui subissent le pelanage à la chaux.

Guillaume Kampfmeier, à Berlin, dont le nom est justement estimé dans l'industrie du

(1) *Dingler*, 1841, t. LXXIX, p. 224.
2) *Dingler*, 1839, t. LXXII, p. 455.
3) *Dingler*, 1855, t. CXXXVII, p. 221,

cuir, a, un des premiers, ou même le premier, essayé l'application de cette composition chimique, et en a constaté les avantages (1).

Cependant le sulfure de calcium non plus ne remplissait pas encore les conditions d'une application générale, car chacune des trois formes sous lesquelles il était employé présentait des défauts et des inconvénients. A l'état d'orpiment ou rusma, il était trop cher pour l'emploi général, et ses éléments vénéneux ne pouvaient pas en recommander l'usage. La chaux de Böttger est également très-chère, et elle a en outre l'inconvénient de répandre, dans les ateliers, l'odeur d'hydrogène sulfuré; quant à la chaux gazeuse, il devient de plus en plus difficile de s'en procurer. Le remplacement du sulfure de calcium, si peu accessible, par une autre substance, était donc absolument nécessaire; et comme l'usage de ce sulfure fit découvrir l'utilité, dans le tannage, de l'action caustique des sulfures alcalins, c'était un indice qui fit essayer les combinaisons du soufre avec des alcalis autres que la chaux (2).

Un tanneur belge, nommé Louis Mattern, d'Anvers, vint en 1872, à Vienne, et y apporta une nouvelle liqueur épilatoire; il avait, de plus, inventé une machine pour enlever le poil des peaux de mouton et de chèvre traitées par cette liqueur.

J'ai examiné ce liquide et j'ai trouvé que, parmi les diverses substances dont il était composé, le principe réellement actif était le *sulfure de sodium*.

Le Belge n'avait fait que mélanger ensemble, dans des proportions approximatives, de la chaux éteinte, du carbonate de soude et du soufre; car il y avait dans le mélange un excès de soufre, du bisulfure et du trisulfure de calcium, etc., de sorte qu'il était évident que l'effet du composé ne dépendait pas de tel ou tel de ses éléments, mais de l'ensemble de leur combinaison, et que, par conséquent, l'inventeur n'avait pas en vue d'agir par l'un quelconque de ces éléments.

A l'origine, ce moyen n'avait été employé en Belgique que pour enlever la laine et le poil des peaux de mouton et de chèvre. La bouillie, très-diluée, renfermait du sulfure de sodium à l'état de dissolution, et, en plus des matières mentionnées ci-dessus, elle contenait aussi un notable excès de chaux servant à épaissir la liqueur.

Les peaux de mouton enchaussenées avec cette préparation abandonnaient complétement leurs poils au bout d'une heure et demie; les peaux de chevreau étaient également au bout de ce temps prêtes pour l'ébourrage.

Au commencement de l'année 1873, j'essayais ce moyen de pelanage sur d'autres peaux : sur celles de veau, de bœuf et de cheval, qui me donnèrent des résultats très-satisfaisants. Mais, dès le début de mes expériences, j'ai pu m'apercevoir que la liqueur agissait avec d'autant plus d'énergie qu'elle était plus riche en sulfure de sodium; en conséquence de cette observation, je résolus d'agir avec ce corps seul. Je me suis adressé à la maison de Haën pour me procurer du sulfure de sodium pur, et j'obtins en effet un excellent produit comme j'ai eu rarement l'occasion d'en rencontrer plus tard.

Les résultats de l'épilage furent surprenants. Les peaux de bœuf abandonnèrent leurs poils en quinze heures, les peaux de veau en quatre heures.

De Haën, comprenant l'importance du nouvel agent épilatoire, se mit à fabriquer du sulfure de sodium sur une vaste échelle, et s'efforça de faire connaître et adopter le nouveau procédé, aussi universellement que possible, en Europe et en Amérique; c'est à cause du zèle qu'il déploya dans cette propagande et parce qu'il a été le premier à préparer en grand le sulfure de sodium cristallisé, que son nom fut attaché à ce produit, bien que chaque fabricant de produits chimiques puisse en fabriquer; la seule différence qu'il puisse y avoir dans des produits de provenances diverses, c'est le mélange d'une plus ou moins grande quantité de substances étrangères n'ayant aucune action, et au sujet desquelles nous présenterons quelques remarques à une autre occasion.

Actuellement je vais exposer l'application du sulfure de sodium au pelanage des gros cuirs, parmi lesquels se trouveront d'abord les cuirs de semelle proprement dits et ensuite les cuirs de seconde semelle, les peaux de taureaux, les cuirs allemands, etc.

---

(1) *Dingler*, 1844 et 1845, t. XCVIII, 135.

(2) *Dingler*, 1851, t. CXX, p. 400.

Dans les cuirs à semelle, il s'agit uniquement de détruire l'adhérence du poil, ce que l'on réalise ordinairement par les différents procédés de l'échauffe, ou bien par l'immersion dans une fermentation d'orge ou dans la saumure.

Quel que soit d'ailleurs le procédé employé, l'effet doit toujours consister dans une légère modification de la partie superficielle de la peau, par laquelle il devienne facile d'enlever les poils; la modification doit s'arrêter là, et ne point affecter le cuir proprement dit, le derme, qui doit autant que possible conserver son état naturel.

C'est précisément à ce point de vue que l'emploi du sulfure de sodium donne des résultats excellents, dépassant de beaucoup ceux qu'on obtient avec tous les moyens en usage jusqu'à présent. Aussi est-ce dans cette catégorie de cuir à semelle que le sulfure de sodium obtient ses succès les plus incontestés. Ce qui y contribue peut-être beaucoup, c'est que pour ces cuirs le tannage se fait de la même manière qu'après le pelanage à la vapeur, tandis que pour les autres catégories le tannage doit être modifié.

Quant à l'opération elle-même, elle s'effectue de la manière très-simple que voici :

On travaille les peaux à plat, on les entasse le poil en dessus, et puis, avec une brosse dite *queue à enchaussenage*, on badigeonne chaque pièce, du côté du poil, avec la solution de sulfure de sodium.

On procède mieux encore de la manière suivante : un ouvrier, au moyen d'un vase de bois, verse la bouillie liquide sur la peau, en ayant soin de tenir toujours la ligne médiane, qu'il suivra en la descendant à partir de la tête; pendant ce temps, un second ouvrier, armé d'une brosse à manche assez long, étend le liquide en le faisant couler vers les côtés; il agit à rebrousse-poil, afin que la composition arrive plus sûrement sur la peau, et il a soin d'accumuler le liquide en plus grande quantité sur la tête et sur le dos, où les poils sont les plus longs et les plus abondants, et où ils sont aussi plus profondément enracinés dans la peau.

Les peaux une fois badigeonnées, on les plie en traversins; on commence par plier la tête, les pattes et la queue, et on continue par enrouler le reste de la peau. Les rouleaux ainsi formés sont disposés en tas dans un endroit chaud, où on les recouvre d'une natte humide, ou d'une peau fraîche, pour qu'ils ne se dessèchent pas.

Dans l'espace de quinze à vingt heures, les poils sont déracinés et prêts pour être enlevés.

La liqueur qu'on porte sur les peaux, comme nous venons de le dire, se prépare de la manière suivante : on dissout dans l'eau chaude le poids nécessaire de sulfure de sodium du commerce, qui se présente sous forme de cristaux plus ou moins foncés; la qualité de ce sulfure du commerce est très-variable, ainsi que nous le montrerons plus loin.

Le sulfure de sodium se dissout rapidement et avec facilité, si l'on emploie 2 litres d'eau pour 1 kilogramme de sulfure. Cette solution est très-fluide, elle quitterait les peaux si on la versait dans cet état; pour qu'elle s'y maintienne, il est nécessaire de l'épaissir.

Le meilleur moyen d'épaississement est un lait de chaux; on pourrait aussi employer la terre de pipe et la craie, mais ces corps n'offrent aucun avantage sur la chaux.

On prend 3 parties de chaux pour 1 partie de sulfure (ou un peu plus, si la chaux est maigre), on l'éteint et on la délaye dans la solution de sulfure de sodium, de manière à rendre le mélange bien intime. Cette dissolution, qui se fait le mieux dans une cuve de bois, ne doit pas être trop épaisse, mais elle ne doit pas non plus être trop coulante; il faut qu'elle se laisse bien porter sur la peau et n'en découle pas, mais reste sur sa surface.

La quantité de sulfure de sodium nécessaire pour l'épilage d'une peau de bœuf fraîche varie avec la grandeur de la peau et suivant que le poil est long ou court, abondant ou rare; les limites extrêmes sont 100 grammes et 210 grammes par pièce; pour les peaux sèches, il faut 17 à 35 grammes de plus.

Le soin qu'on apporte à bien badigeonner toutes les parties, et surtout la tête et le dos, se trouve bien récompensé pendant le travail de l'ébourrage, qui en devient d'autant plus facile et moins pénible.

La chaux qu'on emploie contient parfois des morceaux de pierre ou de gros grains de sable; pendant le badigeonnage il est nécessaire de prendre garde qu'aucun de ces corps durs ne soit déposé sur la peau, car ce seraient autant de places où le poil ne se détacherait pas. Il va sans dire qu'avant d'être soumises à ce pelanage, les peaux doivent avoir la mollesse néces-

saire, et que celles dont le poil a été trop sali de fumier doivent être préalablement nettoyées.

En observant rigoureusement la manière de procéder qu'on vient de décrire, si la température ne descend pas au-dessous de 19 degrés et si le sulfure de sodium est de bonne qualité, les peaux se débarrassent du poil dans le laps de temps indiqué. A la tête et aux pattes le phénomène se produit plus difficilement, surtout si pendant le badigeonnage avec le sulfure de sodium on n'a pas donné une attention spéciale à ces parties.

Avant de procéder au débourrage il est bon de laver les peaux dans l'eau pour les affranchir du liquide très-caustique par lequel elles ont été traitées; on ménage ainsi beaucoup les mains des ouvriers. On peut aussi, sans avoir recours au lavage, pourvoir les ouvriers de gants de caoutchouc, ainsi que cela devrait se faire aussi pour le débourrage des peaux qui ont été traitées par la chaux.

Si l'on veut laver avant le débourrage, ou peut le faire dans une eau courante, si l'on n'a que des cuirs à semelle; si l'on travaille en même temps des cuirs mous, il faut laver dans une cuve et conserver l'eau qui renferme encore beaucoup de sulfure de sodium précieux qu'on peut utiliser à des usages dont nous parlerons plus loin.

Le débourrage achevé, on porte les peaux dans l'eau fraîche pour les rincer et aussi pour les faire gonfler un peu, ce que l'on doit faire surtout lorsqu'on n'a à sa disposition que de l'eau crue et très-froide.

Dans ce mode de pelanage, les peaux gonflent peu; elles sont comme à l'état frais ou comme les peaux épilées par la méthode de l'échauffe. Si on les laissait ainsi, le travail des ciseaux serait très-difficile, sinon impossible; c'est pourquoi il faut leur donner un peu de boursouflure en les faisant macérer dans une eau crue et froide. Aussitôt qu'elles ont un peu gonflé, on les rogne avec des ciseaux à la manière ordinaire.

Le cuir à colle qu'on obtient dans cette opération équivaut à celui que fournissent les peaux pelanées à l'échauffe; il a besoin d'être passé à la chaux avant qu'on le fasse bouillir pour en faire de la colle.

Après le débourrage, on nettoie et on foule les peaux comme d'ordinaire. Le tannage des peaux destinées à faire des cuirs à semelle ou d'autres cuirs forts se fait également comme après le pelanage par la vapeur.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, pour les gros cuirs, le sulfure de sodium a presque toujours donné de bons résultats lorsque l'application en avait été faite convenablement; les cuirs étaient aussi bons que par l'épilage à la vapeur, mais le sulfure de sodium avait cet avantage qu'il permettait de travailler rapidement et sans danger, ce qui n'est pas le cas avec les autres méthodes.

Le nombre des succès est un peu moins favorable dans la seconde catégorie des cuirs forts, c'est-à-dire les cuirs à seconde semelle, les taureaux, etc. Parmi les essais qui en ont été faits en Autriche, abstraction faite de ceux qui ont été mal exécutés, les uns n'ont pas donné les résultats désirés et ont même fait découvrir des inconvénients, tandis que dans d'autres essais, qui ont réussi, les avantages de cette méthode n'ont pas pu être mis suffisamment en lumière, ou peut-être aussi n'a-t-on pas voulu les faire ressortir, parce qu'en somme cette méthode ne peut pas réaliser des miracles, ce que pourtant certains tanneurs, surtout dans les pays de l'Autriche méridionale, paraissent exiger de tout ce qui est nouveau.

La classe des cuirs forts, dont je parle en ce moment, est le second terme de la série qui commence aux cuirs de semelle proprement dits, et finit aux cuirs mous les plus fins et les plus souples.

Pour les cuirs de seconde semelle, qui forment un groupe à part, la phase principale du tannage ne se passe plus dans la fosse où se forment les acides qui, après le tannin, sont l'agent le plus important pour la préparation des cuirs forts. Le tannage des cuirs à seconde semelle commence déjà dans les *couleurs* ou *jusées*, ce qui rapproche ces cuirs des cuirs mous, dans la préparation desquels la mise en *tannée* joue le rôle principal. Malgré les caractères communs à ces cuirs et à ceux de semelle, un connaisseur saura toujours distinguer les deux espèces par l'aspect de la coupe et par le mode d'enchevêtrement des fibres.

Les cuirs à semelle ne sont attaqués que superficiellement dans les jusées. La fibre, qui

est d'abord molle et flasque, se trouve relevée par les couleurs sulfureuses; mise à la fosse dans cet état, la peau se transforme en cuir sous la double influence de l'acide et du tannin qui réagissent sur la fibre naturelle; la transformation s'opère progressivement de l'extérieur vers l'intérieur.

Les cuirs à seconde semelle, traités par la chaux, se gonflent, bien qu'ils aient déjà perdu de leur grain; portés dans la jusée, ils n'ont donc pas besoin d'acide pour opérer leur gonflement, mais, en revanche, il leur faut d'autant plus de tannin pour ne pas se détruire. Le tannin pénètre assez rapidement dans ces cuirs, d'abord parce que dans la couleur il est plus vite absorbé que dans la fosse, et ensuite parce que la chaux, en détruisant certains éléments de la peau, fraye un passage au tannin. Il en résulte que la jusée par laquelle on traite cette espèce de cuirs renferme plus de tannin et moins d'acide que celle par laquelle on gonfle les cuirs à semelle.

Retenons ce fait, et tirons-en des conséquences pour le traitement des peaux pelanées au sulfure de sodium de la manière que nous avons indiquée, mais destinées à former des cuirs de seconde semelle ou des cuirs analogues.

Les peaux épilées au sulfure de sodium, avons-nous dit, sont entièrement semblables à celles qui l'ont été par l'échauffe, mais elles diffèrent beaucoup des peaux dont le pelanage s'est fait à la chaux, aussi doivent-elles être traitées autrement que ces dernières, du moins dans les premières phases du tannage.

Après le pelanage au sulfure de sodium, la peau est moins gonflée qu'après celui à la chaux, et elle est, de plus, plus molle si l'on a employé de l'eau douce; elle lève aussi moins dans les jusées dans lesquelles les autres peaux lèvent bien, parce que la chaux donne à la peau un commencement de gonflement; mais, en revanche, elle gonfle dans des jusées dans lesquelles les peaux épilées à la chaux éprouveraient une altération nuisible. Il faut donc que, dans le cas de l'épilage au sulfure de sodium, les bains dans lesquels on veut tanner les peaux destinées aux cuirs de seconde semelle soient plus acides que pour les peaux à la chaux; il suffit pour cela d'ajouter un peu plus de solution acide.

Un fabricant de cuirs, qui tannait avec des extraits peu riches en acide, s'est plaint devant moi de ce que dans ses jusées les peaux épilees au sulfure de sodium ne voulaient pas gonfler du tout et donnaient des cuirs très-défectueux qui ressemblaient à des plaques de tôle. D'après ce qui précède, cela s'explique parfaitement; les peaux ne levaient pas, parce que les solutions n'étaient pas assez acides.

On s'expliquera de même le surplus de tannin nécessaire dans les couleurs. Pour savoir si les peaux sont prêtes pour le refaisage ou second tannage, le tanneur regarde le degré de leur tannage préliminaire et leur gonflement. Or, nous l'avons déjà dit, les peaux épilées au sulfure de sodium gonflent plus difficilement et se tannent plus lentement que celles traitées par la chaux. Cette lenteur du tannage, ainsi que la plus grande quantité de tan qu'il exige, tiennent d'abord à ce qu'il y a plus de matière à tanner, car, dans le nouveau mode d'épilage, aucun élément de la peau n'est détruit, comme cela a lieu dans l'épilage à la chaux; une autre raison, c'est que le sulfure de sodium laisse la trame de la peau ferme et serrée, tandis que par la chaux elle est relâchée et en partie détruite. Ces deux raisons expliquent suffisamment le surcroît de temps et de tannin qu'exige le tannage des peaux épilées par la nouvelle méthode; il est compensé par un plus grand poids du cuir.

L'augmentation de la matière tannante peut avoir lieu de deux manières différentes: on peut l'augmenter dans le tannage premier dans les couleurs, soit en ajoutant plus de tannin à chaque couleur, la solution acide étant en quantité suffisante, soit en employant une ou deux couleurs en plus; le cuir obtenu est de la nature de ceux à seconde semelle, mais il est plus solide et plus lourd. On peut aussi, toujours en supposant une quantité suffisante de solution acide, ne pas augmenter le nombre des couleurs, mais les laisser plus longtemps en repos après leur avoir ajouté une plus grande quantité de tannin. Dans ce cas, le cuir se rapproche plus du cuir à semelle, dont il aura la solidité et le surcroît du poids.

La première méthode conviendra surtout aux tanneurs qui font le premier tannage avec la noix de galle, la valonée, le mirobolan; ils n'auront qu'à laisser reposer plus longtemps

les mélanges dont la quantité sera la même que d'habitude. La seconde méthode est surtout applicable lorsque le tannage préalable se fait avec du tannin.

Le mode de tannage que nous venons de décrire n'est applicable que si le traitement par le sulfure de sodium a lieu du côté du poil ; il change notablement si on l'applique du côté de la chair, ce qui a lieu lorsqu'on veut conserver les poils intacts aux dépens même de la peau qui s'en trouve moins ménagée.

Cette méthode a présenté dans la pratique un côté défectueux dont on n'a pas voulu rechercher la cause; comme cela arrive souvent dans cette industrie, on a mieux aimé rejeter le procédé. Les peaux enduites de la manière ci-dessus, dans les endroits minces surtout, n'abandonnèrent le poil qu'imparfaitement, et sur les points plus épais, ceux où la peau est chargée de graisse, comme la tête, le dos, etc., l'abandon du poil ne se fit pas. Un industriel important m'écrit à ce sujet ce qui suit :

« Comme vous le savez, je faisais déjà en 1873 des essais avec le sulfure de sodium, mais aucun ne réussit de manière à me satisfaire complétement. Lorsque je badigeonnais les peaux du côté de la chair, et que je les mettais en tas, les poils se relâchèrent au bout de peu de temps, mais pas assez pour qu'on pût les détacher avec facilité et d'une manière complète, et cet enlèvement des poils était d'autant plus difficile que les peaux restaient plus longtemps entassées ; quant à la peau elle-même, elle était souple, mais un peu sèche au toucher.

« Je fis alors l'expérience suivante : les peaux, ayant été badigeonnées, je les mis en tas pendant un certain temps jusqu'à l'abandon du poil, puis je les suspendis dans le plain tournant, et, toutes les deux heures, je les remuais plusieurs fois; au bout de six à dix heures, le débourrage complet se fit très-facilement dans le tonneau à foulon.

« Plus tard, des faits nombreux m'apprirent que les peaux badigeonnées sur le côté de la chair sèchent très-facilement, et que c'était là la cause de ce que leur poil ne s'extirpait pas.

« Pour remédier à cet inconvénient, j'eus l'idée d'entasser fortement les peaux, badigeonnées et pliées, dans une cuve remplie d'eau et de les y laisser pendant douze heures. L'expérience réusit complétement. Les peaux peu à peu se gonflèrent et dépassèrent le niveau de la cuve dont l'eau les avait submergées ; l'eau absorbée avait augmenté leur volume. Le poil se détacha facilement sur tous les points.

« Depuis deux ans je traite de cette manière toutes mes petites peaux et une partie des grandes sans avoir jamais essuyé de déboire. Les essais sur les cuirs à semelle m'ayant également donné de bons résultats au point de vue de la qualité et du poids, j'aurais traité tous mes cuirs au sulfure de sodium si j'avais eu assez de cuves pour cela, car les cuirs à semelles, exigeant un premier tannage plus long, il est nécessaire d'avoir un plus grand nombre de cuves à jusée.

« J'ai constaté en outre que les peaux épilées au sulfure de sodium avaient un poids supérieur à celui des peaux traitées par la chaux ; l'augmentation était de 10.4 pour 100. »

Il ressort de cette lettre que, même en appliquant la solution sur le côté de la chair, la préparation des peaux se fait bien, qu'elle se fait de plus très-rapidement, et qu'elle a en outre pour résultat de fournir un cuir plus pesant de 10.4 pour 100, avantage qui n'est pas à dédaigner.

Comment maintenant le tannage doit-il avoir lieu dans ce cas? Les peaux sont bien levées. La composition épilatoire, étant appliquée du côté de la chair, doit traverser toute la peau pour arriver aux racines des poils qu'elle doit ramollir. Le passage de la liqueur fait gonfler la peau, c'est-à-dire qu'elle est mise en état d'absorber de l'eau si elle se trouve extérieurement en contact avec ce liquide (ce qui explique le dessèchement des peaux si on ne les met pas dans l'eau après l'opération.)

Dans les peaux ainsi traitées, les fibres se trouvent déjà dans un certain état de boursouflure ; il n'est pas besoin, dans les couleurs, d'employer beaucoup d'acide pour les faire gonfler, comme cela a lieu pour les peaux épilées à l'échauffe ou pour celles qui sont traitées du côté de la fleur. Il suffit d'employer des couleurs ordinaires, c'est-à-dire celles qui servent pour les peaux à la chaux; il vaut même mieux que les couleurs soient d'abord un peu plus faibles, quitte à les renforcer dans les phases ultérieures du tannage. Il ne faut donner un ou deux bains en plus qu'après l'épilage à la chaux, parce que la matière à pénétrer est plus ferme et de

meilleure qualité. L'augmentation du nombre des couleurs sera surtout indispensable dans les cas des cuirs dits *à la jusée* et pour lesquels on emploie du tannin de pin, et cela sans qu'il y ait lieu de craindre que la grande quantité de liquide rende les cuirs trop mous.

Les peaux traitées par le sulfure de sodium, du côté de la chair, gonflent mieux dans les couleurs que celles qui sont épilées à la chaux; aussi les solutions de tannin de pin, qui est relativement pauvre en acide, suffisent-elles à les faire gonfler, tandis que les mêmes couleurs seraient destructives pour des peaux épilées à la chaux, lesquelles, mises en fosse dans cet état, donneraient un cuir ramolli et peu solide.

Il résulte de ce qui précède que l'épilage au sulfure de sodium a sur celui à la chaux des avantages tels qu'on peut prédire avec certitude que, dans un temps plus ou moins rapproché, ce dernier procédé sera universellement abandonné, il faut pour cela seulement que la vérité ait le temps de se faire jour et de s'imposer aux convictions des industriels.

La rapidité dans les premières opérations, auxquelles on soumet la peau fraîche, n'est-elle pas, en effet, et surtout en été, une chose universellement désirée? Et si l'on ajoute à cela que l'épilage au sulfure de sodium donne au cuir plus de poids et une qualité supérieure, et que la bonne qualité des produits sera bientôt le seul moyen de salut pour nos tanneurs qui sont menacés de la terrible concurrence que leur font déjà les cuirs américains; si l'on pèse toutes ces considérations, on comprendra que l'avenir que nous prédisons au nouveau procédé n'est nullement exagéré.

Dans la molleterie, l'épilage par le sulfure de sodium a rencontré des adversaires non moins résolus que ceux qui le rejettent dans la préparation des cuirs forts; probablement il y a eu aussi des essais manqués. Il était injuste cependant de vouloir bannir le procédé pour quelques faits isolés, quand, à un grand nombre de tanneurs, il a donné d'excellents résultats chaque fois qu'il a été employé correctement et que le tannage subséquent a été convenablement modifié.

Parmi les insuccès, il est possible qu'un certain nombre soit dû aux indications insuffisantes que j'ai fournies dans le premier Mémoire que j'ai publié il y a trois ans sur ce sujet; mais, à cette époque, je ne pouvais faire plus, n'ayant pas encore eu un ensemble suffisant de faits pratiques à citer; il est possible, dis-je, que mes descriptions, dans leur état incomplet, ont été exécutées à la lettre, et que c'est là ce qui aura fait manquer les opérations.

Il faut dire aussi que la plupart des praticiens n'admettent une innovation que si toutes les manipulations peuvent rester les mêmes qu'auparavant. L'emploi du sulfure de sodium, comme moyen épilatoire, dans la moleterie, les aura donc trouvés hostiles par suite des modifications qu'il nécessite dans le tannage de ces cuirs, quoique ces modifications soient bien légères.

Les cuirs mous doivent, à une solidité suffisante, joindre une souplesse plus ou moins grande. C'est dans le but de leur donner cette dernière qualité qu'on les traite par la chaux, par l'action de laquelle on veut obtenir le relâchement de la peau. Celui-ci consiste dans la décomposition des grosses fibres (faisceaux fibreux) en fibres élémentaires plus minces, ce qui se fait par la dissolution de la matière collante qui réunit les fibres élémentaires ; la peau devient alors plus souple, par un phénomène analogue à celui que présentent les étoffes, qui sont d'autant plus molles, que les fils avec lesquelles elles sont faites sont plus fins; mais la chaux, en outre de la décomposition des grosses fibres en leurs éléments, a aussi pour effet de dissoudre de la substance dans l'intérieur des fibres, ce qui, loin d'être nécessaire à la production d'un bon cuir mou, lui est au contraire nuisible. La destruction d'une portion précieuse de la peau, et la fixation sur elle de carbonate de chaux insoluble, sont deux défauts de l'épilage à la chaux; on les évite dans celui par le sulfure de sodium. Voici comment il faut procéder :

Ainsi que cela se fait d'ordinaire, il faut d'abord ramollir les peaux, les étirer, les écharner, les fouler. L'étirage et le dégraissage sont souvent, en Autriche surtout, exécutés avec trop de négligence; pour notre procédé, il est nécessaire que la peau soit affranchie de la graisse, de la chair et du tissu cellulaire d'une manière aussi complète que possible.

Cela fait, on traite les peaux sur le côté de la chair par un lait de chaux dans lequel on ajoute du sulfure de sodium dans la proportion que nous avons indiquée plus haut (1 partie

sulfure de sodium pour 3 parties chaux éteinte). On proportionne la quantité de liqueur à porter sur chaque pièce aux dimensions de celles-ci et à la qualité du sulfure de sodium employé; cette quantité dépendra aussi de la qualité de la peau, de son degré de mollesse et de la crudité de l'eau avec laquelle on travaille; souvent aussi on aura égard à la qualité de la chaux qu'on a mêlée au sulfure.

Les peaux grosses et solides demandent plus de sulfure de sodium; il en est de même pour les peaux sèches, et aussi pour le cas où l'on emploie de l'eau crue qui se combine avec une portion de sulfure de sodium et la rend inactive.

Certaines chaux peuvent également contenir des éléments qui se combinent avec le sulfure de sodium, et ces éléments peuvent même être assez nombreux pour supprimer totalement l'effet du sulfure. Si l'on ajoute à cela que la qualité du sulfure est elle-même très-variable, surtout lorsqu'il est ancien et depuis fort longtemps conservé dans un endroit humide, on comprendra qu'il n'est pas possible d'indiquer des chiffres précis pour la quantité de substance à employer, et que c'est au praticien à la déterminer dans chaque circonstance particulière.

Dans des conditions normales, c'est-à-dire dans les cas d'une marchandise de force, grandeur et mollesse moyennes, d'une eau suffisamment douce, d'une chaux pure et d'un sulfure de sodium frais et de bonne qualité, on emploiera pour une :

Peau de bœuf verte.....	105 à 175 grammes.
— sèche.....	123 à 193 —
Peau de vache sèche.....	88 à 123 —
Peau de veau sèche.....	35 à 53 —

Après l'opération, on plie les peaux en traversins, le côté de la chair étant tourné en dedans et celui du poil en dehors; puis on les empile étroitement les unes contre les autres dans une cuve dans laquelle on verse de l'eau en quantité suffisante pour les submerger. Après douze à vingt-quatre heures, les peaux sont parfaitement préparées pour le débourrage.

A partir de ce moment, on peut, pour les opérations subséquentes que les peaux doivent subir, suivre deux voies différentes, que l'on choisira suivant les circonstances, et qu'on pourra modifier suivant les exigences particulières que peut présenter le tannage.

Le premier procédé s'écarte un peu de notre méthode de tannage ordinaire. Aussitôt que les racines des poils sont suffisamment détruits, on lave les peaux et on les ébourre. Après l'ébourrage on écharne, ce qui se fait très-facilement après le contact du côté charnu avec le sulfure de sodium; ensuite on excise les têtes et l'on foule.

Ici je dois dire un mot du traitement des peaux pour freins et courroies de machines, lesquelles tiennent le milieu entre les cuirs forts et les cuirs mous. Après l'ébourrage et le rognage, on porte les peaux dans une eau douce, on les y laisse pendant deux ou trois jours, puis on les nettoie et on les étire. Après cette dernière opération, on les met de nouveau dans l'eau, mais seulement pour peu de temps, et on les soumet au foulage dans la jusée.

Les passements seront très-peu acides; on pourra les renforcer lorsque les peaux seront suffisamment empreintes. Le nombre des passements ne doit jamais être inférieur à huit; il est bon d'aller jusqu'à douze; dans ce cas, on pourra s'épargner une addition de tan.

Si les bains menaçaient de devenir acides, on y remédiera en ajoutant 250 à 500 grammes de carbonate de sodium, ou bien de 500 grammes à 1 kilogramme de sel marin; on empêchera ainsi les peaux de devenir trop raides, malgré l'acidité du bain.

Après les couleurs, les peaux reçoivent, suivant leur force, un, deux ou trois compositions de tannin.

Revenons maintenant aux cuirs mous que nous avons laissés râclés et écharnés. Ces cuirs ne sont pas gonflés aussi fortement qu'après le traitement à la chaux, mais ils ne sont pas non plus dans l'état dans lequel des cuirs mous peuvent être mis en jusée; aussi, bien que le grain soit lisse et sans trace de chaux, il y aura des places qu'il faudra nettoyer.

De même qu'après l'épilage de la chaux, il faudra donc ici aussi employer le mordançage ou nettoyage, mais en les modifiant un peu. Il s'agit ici principalement de faire dégonfler

convenablement les peaux et de leur donner une souplesse robuste; il n'est au contraire pas besoin de les nettoyer de la chaux. Dans ce but, on emploiera avec avantage le mordant de paille d'avoine qui est usuel dans certains pays. On met de la paille d'avoine dans de l'eau bouillante (5 kilogrammes pour 110 litres d'eau environ), on fait cuire pendant quelque temps, puis on laisse refroidir et on sépare la paille. On met les peaux dans ce liquide, et on les y piétine; on les étend fréquemment par intervalle, ou bien on les remue dans le tonneau.

Ce mordant étant beaucoup moins nuisible que celui de fiente de chien ou de pigeon, le traitement des peaux peut s'y prolonger davantage, ce qui a pour effet que les peaux se distinguent ensuite par la douceur et la finesse de leur grain.

Lorsqu'on peut disposer d'un tonneau à fouler ou d'un fouloir à manivelle, cette opération se fait en beaucoup moins de temps, et avec succès; il suffit de fouler les peaux avec le mordant pendant quelques heures.

Si l'on est réduit au mordant de fumier d'oiseaux ou de chiens, il faut le préparer au moment même et à froid et confire les peaux également à froid. Le confit ne peut avoir lieu à chaud que lorsqu'il se fait dans le tonneau à fouler. Dans les vases à passements ordinaires, il faut souvent agiter les peaux, ou les déployer et les étendre, vu que l'action du bain doit être plus prolongée que pour des peaux à la chaux. Cette action exige même, suivant la température ambiante, un temps double ou triple; les peaux cependant n'en sont pas endommagées si le bain est froid.

Je dois ajouter qu'avant la mise en ces passements, il n'est pas nécessaire de lisser les peaux à la pierre, car leur grain est sans cela net et pur, ainsi que nous l'avons déjà dit.

Après les passements, on étire, on nettoie les endroits qui peuvent en avoir besoin; puis on foule et on donne la couleur. Dans les passements ordinaires qu'on prépare pour la molleterie, les peaux en question gonfleraient trop et deviendraient trop dures; elles se tannent au contraire très-bien si l'on emploie des extractifs; aussi le procédé que nous venons de décrire n'est-il applicable qu'à cette condition.

Lorsque le tannage se fait de la manière ordinaire, avec addition d'écorce, le procédé doit être légèrement modifié.

Les peaux étant épilées comme nous l'avons dit, leur traitement est, jusqu'à l'ébourrage, le même que dans le cas précédent. Après l'ébourrage, il faut encore une fois traiter les peaux pour desserrer leur trame. Cette nouvelle plamée, les peaux la reçoivent dans la même cuve, dans laquelle on les porte après le traitement par le sulfure de sodium, et où elles sont rincées après l'enlèvement du poil. C'est le sulfure de sodium entraîné par ce lavage qui est recueilli et employé pour opérer le gonflement. La quantité de sulfure ainsi obtenue suffit pour des peaux de veau fraîches et légères; pour les peaux de vache, et en général pour les peaux d'une certaine raideur, il faut ajouter une nouvelle portion de sulfure de sodium. Comme mesures moyennes à employer, on peut indiquer les chiffres suivants :

Pour une peau de bœuf.....	35 à 88	grammes.
— de buffle.....	27 à 53	—
— de veau.....	13 à 22	—

On dissout le sulfure de sodium dans l'eau chaude et on l'ajoute au liquide de la cuve.

La plamée étant préparée comme on vient de le dire, on y submerge les peaux ébourrées et on les y laisse pendant trois ou quatre jours, suivant la quantité du bain et le degré de plamage qu'on veut donner aux peaux; cependant ce temps peut être plus long ou plus court, et dans l'intervalle il faut souvent déployer les peaux.

Les autres opérations sont toutes, à l'exception du lissage que l'on supprime, les mêmes que dans le cas de l'épilage à la chaux.

Nous venons d'indiquer les traits principaux du procédé à suivre qui, s'il est exécuté avec intelligence, conduit à de bons résultats; en se basant sur ces indices, chaque praticien saura y apporter des modifications que pourraient réclamer les circonstances particulières dans lesquelles s'exerce son industrie.

L'emploi du sulfure de sodium est d'une importance toute particulière dans la préparation des peaux de gibier, avec lesquelles on fait aussi des cuirs mous.

On sait que ces peaux, d'une fibre plus grosse et d'une texture plus compacte que les autres, sont très-difficiles à travailler, et ne donnent de bons cuirs que par l'emploi de moyens spéciaux. Souvent, la difficulté de leur mise en œuvre est encore augmentée par leur état sec, par des souillures de plâtre, par de la graisse infiltrée, mauvaises qualités fréquentes dans cette sorte de peau, mais qui ne les empêchent pas d'être un produit précieux entre les mains du tanneur intelligent.

Deux opérations surtout sollicitent ici particulièrement l'attention du tanneur : l'amollissement des peaux, qui doit être aussi régulier et aussi complet que possible, en raison des défauts inhérents à ces matières, puis la mise en tannée qui doit avoir lieu avec une très-grande rapidité. Pour la réalisation de ces deux conditions, les dispositions du tannage ordinaire sont insuffisantes, et il est nécessaire d'avoir recours à des moyens chimiques associés à des moyens mécaniques; ces derniers se résument dans le martelage; quant aux agents chimiques ils sont constitués par la plamée aiguisée, dite *plamée arsénicale.*

Si l'on ne peut faire amollir les peaux dans une eau courante et salubre (dans laquelle on peut les laisser plus longtemps et par suite avec plus de succès), il faut recourir à un procédé chimique qui consiste à ajouter à l'eau, de temps à autre, une certaine quantité de carbonate de soude, ou, ce qui est beaucoup mieux, d'y mêler, pour chaque pièce, 17 à 53 grammes de sulfure de sodium, suivant les dimensions et la grosseur des peaux. Si l'eau était crue, on y verserait de la lessive de soude jusqu'à production d'un précipité dans le liquide. L'eau étant rendue douce par ce moyen, on ajoute le sulfure de sodium et on introduit les peaux. En beaucoup moins de temps qu'il n'en faut d'ordinaire, elles sont suffisamment amollies pour pouvoir être foulées sans inconvénient et ensuite être soumises à l'étirage, pour lequel nous répéterons ce que nous avons déjà dit, c'est-à-dire qu'il doit être exécuté avec le plus grand soin. Par un nouveau séjour dans un bain de trempe, les peaux seront riches, parfaitement amollies et prêtes pour l'épilage.

Pour les peaux venant de l'étranger, la plamée à la chaux seule s'est le plus souvent montrée insuffisante; on la renforça alors avec de l'arsenic rouge (réalgar), et on avait ce que l'on appelle la plamée arsenicale. L'arsenic rouge ou l'arsenic jaune (orpiment) ont pour effet la combinaison du soufre avec la chaux pour former du sulfure de calcium qui exerce sur la peau une action analogue à celle du sulfure de sodium. C'est le soufre seul qui agit ici et et non l'arsenic; celui-ci ne sert à autre chose qu'à rendre ce moyen plus coûteux et dangereux. L'action utile qu'exerce sur les peaux très-dures une substance dont les propriétés sont analogues à celles du sulfure de sodium, prouve que l'emploi de ce sulfure lui-même serait encore beaucoup plus efficace.

Pour des peaux très-dures, il faut, sans craindre de les détériorer, employer le sulfure de sodium en quantité double de celle dont ont besoin les peaux ordinaires; cette augmentation de sulfure est rachetée par les résultats excellents de l'opération. Pour les peaux de gibier en général, il vaut toujours mieux employer le sulfure de sodium plutôt en excès qu'en mesure insuffisante; l'amollissement et le desserrement des peaux s'en feront mieux et plus rapidement.

Les peaux de cheval présentent une partie beaucoup plus résistante que l'autre; il est facile, dans le traitement par le sulfure de sodium, de remédier à cet inconvénient. On prépare deux bouillies différentes : l'une est la même qui sert pour les autres peaux, elle est destinée à la partie antérieure de la peau de cheval; l'autre bouillie renferme le double de sulfure de sodium et même plus; on en arrose les parties de derrière. Pour la portion antérieure d'une peau de cheval il faut 70 grammes de sulfure de sodium; pour la partie postérieure 140 grammes : en tout 210 grammes par peau. Pour opérer, un ouvrier badigeonne le train de devant avec la liqueur plus faible, tandis qu'un second ouvrier, puisant dans la bouillie plus énergique, en arrose le train de derrière. On obtient de cette manière un plamage uniforme de la peau.

Pour les peaux de cheval, un plamage exact a beaucoup plus d'importance que pour tout autre article de molleterie; ordinairement, on exagère ce plamage, en vue de faire acquérir ultérieurement aux peaux la mollesse nécessaire, dût-elle s'obtenir aux dépens de la solidité du cuir.

Il est donc nécessaire, dans ce cas plus que dans tout autre, de ne pas perdre de vue qu'il faut ménager les substances qui produisent le grain, et dont la peau de cheval est très-pauvre de nature. Avec la plamée calcaire cela est très-difficile; par le traitement au sulfure de sodium tel que nous l'avons décrit, on peut régler à volonté le degré du plamage et, par suite, ménager les peaux autant que leur état le réclame.

Ce plamage doit être suivi par le tannage dans de bonnes jusées que l'on rend au fur et à mesure plus riches en matière tannante; il est bon de les renforcer, surtout les dernières, avec des extraits dont l'emploi est en général avantageux, dans le tannage des peaux de cheval, tant pour la qualité du cuir que pour la bonne utilisation de la matière tannante.

Parmi les peaux avec lesquelles on fabrique des cuirs mous, il faut compter aussi celles de cochon. Le plus souvent mal plamées, ces peaux sont ordinairement flasques et d'un grain lâche. Leur plamage est forcément incomplet par suite de la plus grande quantité de graisse qui adhère à ces peaux, et leur tannage est également plus difficile, parce que la graisse forme avec la chaux un savon insoluble que l'on ne peut enlever que partiellement.

Par l'emploi du sulfure de sodium, ces circonstances changent : la graisse se trouve transformée en un savon soluble qui est entraîné très-facilement par un lavage à l'eau, de sorte que la peau peut en être débarrassée de la manière la plus complète; le tannage, on le comprend, se fait alors mieux et avec plus de vigueur, et le grain du cuir est conservé, ce qui est un avantage surtout appréciable si ces cuirs doivent servir à la sellerie.

L'action nuisible de la chaux employée comme moyen de plamage se fait sentir d'une manière toute particulière dans le travail des peaux destinées à la maroquinerie. C'est que dans ces cuirs les défauts qui sont dus à l'action de la chaux ne deviennent apparents qu'après la teinture, et souvent ils sont si considérables que le cuir doit être jeté aux rebuts. C'est pourquoi les maroquiniers ne montrèrent nullement cet attachement à la chaux que lui témoignèrent les fabricants des autres cuirs; ils adoptèrent au contraire avec joie le plamage au sulfure de sodium qui les délivra des mécomptes dont la chaux les affligeait.

Actuellement, presque tous les maroquiniers allemands emploient le sulfure de sodium qu'ils appliquent comme nous l'avons décrit plus haut pour le tannage des peaux de veau.

Il serait intéressant de savoir comment les fabricants de drap trouvent la laine qui s'obtient dans ce procédé, et si dans la teinture, surtout avec certaines couleurs, elle ne présente plus les inconvénients qui étaient dus au traitement des peaux par la chaux. Dans tous les cas, elle doit mieux se laver et, de plus, elle doit être affranchie de leur suin sans qu'il soit besoin pour cela de recourir à un procédé particulier, celui du nettoyage à la soude.

Il me resterait à parler des cuirs glacés; mais la question de l'emploi du sulfure de sodium dans la fabrication de ces cuirs ayant déjà été traitée à fond dans un article publié par *le Gerber* (n° 13), j'y renvoie le lecteur.

Pour terminer, je répéterai ce que j'ai déjà dit plus haut, c'est que les procédés qui viennent d'être décrits ne peuvent être exécutés invariablement de la même manière et tels qu'ils ont été présentés par leur auteur; il est nécessaire, au contraire, de tenir compte des circonstances particulières et de modifier les procédés en conséquence; ce n'est qu'à cette condition qu'ils peuvent réussir.

J'ajouterai également quelques mots sur la qualité du sulfure de sodium.

Le sulfure de sodium, lorsqu'il est pur, se présente sous forme de cristaux clairs et translucides; celui du commerce est plus ou moins coloré, quelquefois il est d'un vert sale. La couleur par elle même n'indique nullement la bonté du produit, et les sulfures, même foncés, peuvent être employés sans inconvénients dans le tannage; cependant, on peut admettre que la qualité du sulfure de sodium est d'autant meilleure qu'il est moins foncé et plus transparent. D'ailleurs, pour les usages du tannage, il n'est pas besoin que le sulfure de sodium soit chimiquement pur.

La quantité de la substance active est fort variable dans les diverses qualités de sulfure de sodium. Dans les expériences que j'ai faites à ce point de vue, j'ai trouvé des différences de plus de 30 pour 100. Elles proviennent en partie de la facilité avec laquelle le sulfure de sodium se décompose et s'altère, mais en partie aussi elles sont dues à la mauvaise fabrication.

Ayant eu, comme directeur de la tannerie exprimentale, à analyser certains échantillons de sulfure de sodium (provenant d'une fabrique allemande), je les ai trouvés formés en majeure partie de soude caustique. Cette soude absorbe l'humidité et l'acide carbonique de l'air, tombe d'abord en déliquescence, puis se raffermit de nouveau et se trouve transformée en carbonate de soude. Celui-ci forme une croûte blanche autour de la masse du sulfure et la rend opaque.

C'est à cette circonstance probablement qu'il faut attribuer l'opinion d'un certain nombre de tanneurs, allemands surtout, que le sulfure de sodium est sans action si on ne lui associe de la chaux. Ces messieurs avaient sans doute opéré avec un produit détérioré qui, par un long repos, s'était presque entièrement changé en carbonate de soude, substance à peine active. Par l'addition de la chaux il se formait de la soude caustique qui agit beaucoup plus énergiquement, bien qu'elle soit loin de pouvoir remplacer le sulfure de sodium.

Après le mode de préparation, ce qui influe le plus sur les effets du sulfure de sodium c'est la manière de le conserver. Le fabricant, son propre intérêt le lui commande, devrait se faire un devoir de n'expédier ce produit qu'en vases hermétiquement clos : les grandes quantités dans des tonneaux à pétrole, par exemple, et les petites dans des vases de grès.

Il arrive souvent que des envois de sulfure de sodium n'ont plus leur poids, ce qui tient tout simplement non à la mauvaise foi du fabricant, mais à la fermeture insuffisante du tonneau, par suite de laquelle l'humidité de l'air dissout une partie de sulfure qui s'écoule dehors. Dans la fabrique même il faut également que les vases qui contiennent le sulfure de sodium soient tenus toujours bien fermés et dans un endroit sec, car le manque de cette précaution a aussi été cause de plusieurs expériences défavorables.

Plus le sulfure de sodium vieillit plus il s'altère; aussi, lorsque le tanneur s'en procure, il doit l'utiliser le plus tôt possible.

A ceux qui voudraient en faire les premières expériences, je conseillerais de le préparer eux-mêmes. L'opération à faire est la suivante :

Dans une chaudière en fer (pas en cuivre) on met 3 kilogrammes de chaux que l'on éteint. Après cela, on y verse 55 litres d'eau avec 6 kilogrammes de carbonate de soude cristallisé et on fait bouillir la masse qu'on agite souvent. Dès que l'ébullition commence, on mêle dans le contenu de la chaudière 1 kilogramme de fleur de soufre, et on laisse continuer de bouillir jusqu'à ce que la surface du liquide soit devenue d'un jaune d'or foncé, et qu'il ne surnage plus de grumeaux de soufre. On laisse alors refroidir, et avec la masse qu'on obtient et qu'au besoin on peut épaissir la chaux, on peut aussitôt procéder au plamage. (*Dingler.*)

LES DERNIERS PROGRÈS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. Hofmann.)

Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, 1876, livraisons de janvier, p. 28; février, p. 99; mars, p. 228, et avril, p. 398.

Phosphore et allumettes (1).

Par M. le docteur Anton von Schrötter.

On sait que le phosphore existe sous trois modifications allotropiques : le phosphore ordinaire, le phosphore rouge ou phosphore amorphe, et le phosphore noir.

De ces trois modifications, les deux premières seules font l'objet d'une fabrication industrielle.

Les procédés de fabrication du phosphore ordinaire sont encore, à peu de chose près, ceux

(1) Extrait abrégé pour le *Moniteur scientifique*, par M. Alg. Guerout.

indiqués dans le dernier rapport de M. Hofmann (1). Le procédé le plus employé est toujours celui de Nicolas et Pelletier (réduction du phosphate monocalcique par le carbone); celui de Fleck (traitement des os calcinés par l'acide chlorhydrique pour les transformer en phosphate acide de chaux, et réduction de ce dernier par le charbon) et celui de Motrand (exposition d'un mélange d'os calcinés et de charbon, au rouge, à l'action d'un courant de gaz chlorhydrique), ne paraissent pas s'être introduits dans la pratique d'une manière générale.

Dans ces derniers temps, cependant, on a ressuscité une méthode proposée autrefois par Wœhler et qui consiste à décomposer le phosphate de chaux par la silice et le charbon. Ce procédé, modifié par MM. Aubertin et Boblique (2), est, à ce qu'il paraît, employé à Lyon dans la fabrique de M. Coignet.

Enfin M. Brisson (3) a modifié encore autrement le procédé de Wœhler; il ajoute à la masse du carbonate de soude et la calcine dans un four de construction particulière.

La préparation du phosphore amorphe, elle, est restée ce qu'elle était en 1863.

Quant à la matière première de la fabrication du phosphore, elle est toujours principalement fournie par les os calcinés. Cependant, comme le prix des os tend à s'élever d'autant plus que leurs emplois deviennent plus multipliés, on a essayé dernièrement en Angleterre d'employer à la fabrication du phosphore les *phosphates naturels*. On y emploie notamment la *sombrerite*, minéral venant de l'île de Sombrero, dans les Antilles, et qui contient :

Phosphore	49.6	pour 100.
Chaux	42.7	—
Alumine	6.5	—
Eau	1.1	—

D'autre part, M. Cav. Ludovico Brunetti, un des plus chauds partisans de la crémation des cadavres, a proposé d'employer à la fabrication du phosphore le résidu de cette crémation. Il a exposé à Vienne un appareil avec lequel la combustion d'un corps pesant 45 kilogrammes dure trois heures et demie et ne coûte que 2 fr. 50. Le résidu obtenu pèse 1077 grammes.

Comme les os, lorsqu'on les calcine, donnent en moyenne 59 pour 100 de matière minérale, et que 100 grammes d'os ne fournissent que 8 grammes de phosphore, c'est-à-dire seulement le $^1/_5$ de ce qu'ils en contiennent, il s'ensuit que la préparation du phosphore consomme une énorme quantité d'os.

Ainsi, d'après Wagner, en 1864-65, on a produit :

En France et en Italie	100,000	kilogrammes de phosphore.
Dans la Confédération du Nord et en Autriche.	90,000	—
En Angleterre	75,000	—
En tout	265,000	kilogrammes de phosphore.

ce qui a nécessité l'emploi de 3,312,500 kilogrammes d'os.

Il résulte de ce qui précède que, dans la préparation du phosphore, il y a perte de grandes quantités d'une précieuse matière première. Aussi les chimistes s'efforcent-ils de l'employer plus utilement. La préparation du noir animal pour les sucreries a été l'objet de nombreux perfectionnements et l'on a cherché à utiliser les os frais en les traitant par l'acide chlorhydrique et se servant, d'une part, de la solution chlorhydrique pour la fabrication du phosphore par le procédé Fleck; de l'autre, du résidu organique pour la préparation de la gélatine.

Gerland traite par l'acide sulfureux liquide les os dégraissés, puis il chauffe la solution; l'acide se dégage et peut être recueilli, tandis que les phosphates se précipitent (4). Ce procédé, qui permet également d'utiliser la gélatine, est, paraît-il, employé en France, car il a donné lieu à plusieurs brevets.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, années 1863 et 1864. — Voir aussi l'excellent article de *feu* Émile Kopp, dans le 17e fascicule du *Dictionnaire de chimie* de Wurtz.

(2) *Moniteur scientifique*, 1869, p. 173.

(3) *Wagner's Jahresbericht*, 1869, p. 223.

(4) *Bulletin de la Société chimique*, t. II, p. 1864.

D'après les renseignements qu'a recueillis l'auteur, tout le phosphore nécessaire à la consommation européenne est fourni par deux fabriques, celle de MM. Albrigt et Wilson, d'Oldbury, près Birmingham, et celle de MM. Coignet et fils, à Lyon. Plusieurs établissements, ceux de M. Pauli, à Karlsruhe; de M. Ploy, à Manning; du baron Riese-Stallburg, à Uranowitz, et de Joh. Dav. Stark, à Kasnau, qui ayaient entrepris la fabrication du phosphore, ont dû y renoncer.

Les applications du phosphore sont des plus variées, mais la plus importante est sans contredit la fabrication des allumettes. En se basant sur les données communiquées au jury de Vienne par la *Compagnie générale des allumettes chimiques*, données d'après lesquelles on emploie en France, par an, 360 tonnes de phosphore, et admettant que les autres nations de l'Europe en consomment deux fois autant, on arrive à cette conclusion qu'en Europe la production annuelle des allumettes exige 1080 tonnes de phosphore. Ce nombre n'est cependant que très-approximatif et il est d'ailleurs à peu près impossible de le contrôler par ceux qui représentent soit la production annuelle des allumettes, soit la quantité de masse inflammable nécessaire à cette production; la composition de cette masse et la proportion que l'on en emploie pour la fabrication d'une quantité donnée d'allumettes sont en effet trop variables pour que ces données puissent servir de base à aucun calcul.

Les allumettes dont on fabrique la plus grande quantité sont celles au phosphore ordinaire; cependant, depuis 1862, leur fabrication n'a donné lieu à aucun perfectionnement, on s'est borné à abaisser autant que possible les frais et la quantité de phosphore nécessaire à leur préparation.

Viennent ensuite les allumettes qui ne peuvent s'enflammer que sur un frottoir particulier contenant du phosphore amorphe.

Celles dont la masse inflammable contient du phosphore amorphe et qui, par conséquent, peuvent prendre feu sur n'importe quelle surface de frottement, n'ont été exposées que par une seule fabrique, celle de M. H. Hochstætter, de Langen, près Frankfort-sur-le-Mein.

Ce genre d'allumettes avait déjà paru à l'Exposition de Londres, en 1851, mais n'avait pas eu de succès à cause du peu de facilité avec laquelle elles prenaient feu et de la petite explosion à laquelle leur inflammation donnait lieu la plupart du temps. Il en avait été à peu près de même, en 1867, de celles exposées à Paris par MM. Forster et Wawra.

M. H. Hochstætter est enfin parvenu à résoudre le problème. Il a utilisé une ancienne observation de M. Schrötter, d'après laquelle le phosphore amorphe peut être aisément mélangé en toutes proportions avec le chlorate de potasse et les autres corps riches en oxygène, et il est parvenu à fabriquer des allumettes *qui ne laissent plus rien à désirer*.

Elles s'enflamment même sur une surface de drap et brûlent tranquillement sans projections et presque sans odeur ni fumée.

Ces allumettes ne sont nullement hygroscopiques et peuvent par suite être employées dans la marine; mais, ce qui est plus important, leur préparation n'est nullement dangereuse pour les ouvriers et elles ne peuvent donner lieu dans le public à aucun cas d'empoisonnement. En outre, elles sont moins chères que les allumettes ordinaires.

La fabrication de cette espèce d'allumettes est sans contredit le plus grand progrès qu'ait accompli cette industrie depuis 1862, et il serait à désirer que l'on en vînt à remplacer complétement par ces allumettes celles au phosphore ordinaire, si dangereuses non-seulement par les désordres si graves qu'elles occasionnent chez tous ceux qui sont employés à leur fabrication, mais encore par les empoisonnements et les accidents dont elles sont bien souvent la cause.

Ainsi que nous l'avons déjà dit plus haut, les allumettes les plus répandues, après celles au phosphore ordinaire, sont celles que l'on connaît sous le nom d'*allumettes suédoises de sûreté*; elles sont dues à Bœttger et ne prennent feu que sur une surface préparée *ad hoc*.

Il règne une certaine incertitude sur la composition de la masse employée en Suède à la fabrication de ces allumettes. D'après M. Jettel, qui appuie son dire sur une analyse faite par M. Kriwanek dans le laboratoire du professeur Hlasiwetz, la masse dont on enduit l'extrémité de ces allumettes aurait pour composition :

Verre	1 1/4 partie.
Gélatine	1 partie.
Bichromate de potasse	4/5 partie.
Chlorate de potasse	6 3/4 —
Oxyde de fer	1/2 —
Peroxyde de manganèse.	2 parties.
Soufre	1 —

La substance dont on enduit le frottoir serait :

Gélatine	1 1/3 partie.
Terre d'ombre	1 partie.
Peroxyde de manganèse.	4 1/3 partie.
Sulfure d'antimoine	16 2/3 —
Phosphore amorphe	10 parties.

M. G. Gentele (1) a, d'autre part, analysé la masse des allumettes suédoises et est arrivé à des résultats beaucoup plus probables que ceux de M. Kriwanek et qui donnent à penser que la matière examinée par ce dernier n'était pas authentique. M. Gentele a trouvé, en effet, comme composition de la masse :

Chlorate de potasse	32 parties.
Bichromate de potasse	12 —
Minium	32 —
Sulfure d'antimoine	24 —

Cette masse s'enflammait très-bien sur une surface contenant 8 parties de phosphore amorphe pour 9 parties de sulfure d'antimoine.

M. Gentele a montré en outre que de petites variations dans la composition de la masse n'ont pas d'influence sur sa qualité, pourvu que le mélange soit bien intime.

Quant aux allumettes sans phosphore, dont l'idée remonte à Wiederhold (2), elles n'ont guère été employées jusqu'à présent. Cependant, M. G. Kalliwoda (3) a produit dans ces derniers temps des allumettes sans phosphore qui, paraît-il, ne laissent presque rien à désirer.

Voici, d'après C. Liebig, une bonne formule de masse inflammable pour ces allumettes :

Sulfure d'antimoine	8 parties.
Chlorate de potasse	16 —
Minium	10 —
Bichromate de potasse	1 —
Nitromannite	8 —
Verre	4 —
Gomme arabique	5 —

Ces allumettes sont certainement peu coûteuses, mais il paraît que leur préparation présente quelque danger.

A l'Exposition de Vienne, l'industrie des allumettes était représentée principalement par la France, la Suède et l'Autriche.

La France était représentée par la *Compagnie générale des allumettes chimiques*, qui, comme on le sait, a pour toute la France le monopole de la fabrication des allumettes, monopole pour lequel elle paye au Gouvernement une redevance annuelle de 16,000,000 de francs, tant que la consommation ne s'élève pas au-dessus de 40 milliards d'allumettes. Dès que la consommation dépasse cette limite, la Compagnie paie au gouvernement un impôt de 6 centimes par 100 allumettes.

En moyenne, il se consomme en France, par jour et par habitant, 5 allumettes, ce qui fait par an une consommation totale de 70 milliards d'allumettes. La *Compagnie* a donc à fournir par jour 180 millions d'allumettes que fabriquent douze usines situées en différents points du territoire.

---

(1) *Journal de Dingler*, t. CCIX, p. 369.

(2) Wiederhold, *Jahresbericht für Technologie*, 1861, p. 622.

(3) Kalliwoda, *Deutsche industrie Zeitung*, 1871, p. 17.

Sur ces 180 millions d'allumettes, il faut en compter 150 millions en bois et 30 millions en cire (allumettes bougies). La fabrication des premières consomme, par an, 45,000 mètres cubes de bois, de 200 à 1500 tonnes de soufre en canons, et 300 tonnes de phosphore. Les 30 millions d'allumettes bougies représentent une consommation annuelle de :

Fils de coton.....	300,000	kilogrammes.
Stéarine.....	300,000	—
Phosphore.....	60,000	—

La fabrication de ces 180 millions d'allumettes emploie, en France, plus de 6,000 ouvriers, tant hommes que femmes.

La Compagnie fabrique elle-même les différentes espèces d'enveloppes ou boîtes dans lesquelles elle renferme ses produits ; elle en fabrique, par jour, 3 millions, ce qui correspond à une consommation annuelle d'au moins 2,500 tonnes de carton de diverses qualités. Selon toute vraisemblance, la confection de ces boîtes et l'empaquetage doivent employer au moins 12,200 personnes.

Les nombres que nous venons de citer ne se rapportent qu'aux allumettes consommées en France ; mais ce pays exporte une grande quantité d'allumettes à La Plata, à Buénos-Ayres, au Japon, à Guatémala, au Pérou, et même dans les autres contrées de l'Europe. Cette exportation se chiffre à la sortie par une somme de 15 millions de francs par an ; elle consiste exclusivement en allumettes bougies et allumettes rondes en bois. Les comptes de la *Société générale* sont donc les suivants :

Consommation intérieure.....	65,000,000	francs.
Exportation.....	15,000,000	—
Valeur totale.....	80,000,000	francs.

Cette somme se répartit ainsi :

Droit payé au gouvernement.	35,000,000	francs.
Droit d'exportation.....	1,800,000	—
Remise aux vendeurs.....	13,000,000	—
Frais de production et gain..	30,200,000	—
	80,000,000	francs.

Il est peu de pays où la fabrication des allumettes ait pris autant de développement qu'en Suède. Les allumettes suédoises sont connues dans le monde entier. Ce pays qui, en 1865, n'exportait que 1,114,677 kilogrammes d'allumettes, en exportait, en 1872, 6,059,601 kilogrammes. La fabrique de Jœnkœping, à elle seule, produit annuellement pour 8,400,000 francs d'allumettes, et la valeur de la production des vingt-quatre autres fabriques réunies s'élève environ à la même somme. La fabrique de Jœnkœping occupe en tout 1350 personnes.

La fabrication des allumettes s'est également introduite dans la Norvège, qui était représentée à Vienne par la maison H. Jolsen, d'Enebak, près Christiania.

Un des pays dans lesquels l'industrie des allumettes s'est le plus tôt établie est l'Autriche-Hongrie. Longtemps il a marché à la tête de cette industrie ; cependant, la quantité d'allumettes qu'il fabrique tend à baisser.

L'Autriche exportait, en effet :

En 1870.....	46,684	kilogrammes d'allumettes.
— 1871.....	43,685	—
— 1872.....	42,436	—

L'importation était, au contraire :

En 1870.....	2642	kilogrammes.
— 1871.....	3403	—
— 1872.....	3219	—

L'Autriche compte aujourd'hui quarante-trois grandes fabriques et soixante-dix-neuf petites. En Autriche seule, la valeur de la production totale des allumettes s'élevait en 1870 à environ 11 millions de francs.

La plus importante des fabriques autrichiennes est celle de Bernhard Furth, qui comprend plusieurs établissements. Elle emploie en tout 3000 personnes. Elle produit annuellement 30,000 quintaux de marchandises représentant une valeur de 2,450,000 francs. Les $^{8}/_{10}$ de cette quantité sont destinés à l'exportation en Russie, dans le Levant et en Amérique. En 1872, le tiers de l'exportation autrichienne totale était fourni par la maison Furth.

Parmi les fabricants autrichiens, nous citerons encore la maison A.-M. Pollak, qui possède plusieurs fabriques à Vienne, Prague, Budweis et Christianbuy; la maison Ludwig Achleitner, de Salzburg, et la maison Adalbert Scheinost, de Schüttenhofen.

L'industrie des allumettes dans l'empire allemand n'était représentée à l'exposition de Vienne que par trois maisons : MM. Gademer et Jæger, de Waldenburg (Silésie); M. Rud. Zannig, de Berlin, et M. Hochstætter dont nous avons déjà parlé.

L'Angleterre n'était représentée que par MM. Bryant et May, de Londres, qui fabriquent spécialement des allumettes dans le genre de celles de Suède.

La Belgique, le Danemark, l'Italie et la Russie, n'avaient également qu'un très-petit nombre de représentants.

AUTRES APPLICATIONS DU PHOSPHORE

Le phosphore n'est pas employé uniquement à la fabrication des allumettes. On sait combien on s'en sert dans les laboratoires de chimie. En pharmacie, il joue, sous la forme d'acide phosphorique et de phosphates, un rôle des plus importants.

Mais la plus saillante des récentes applications du phosphore est celle qui est due à une découverte du professeur E.-N. Horsford, de Cambridge (Amérique du Nord). Ce chimiste se sert de l'acide phosphorique pour préparer le pain sans levûre, et, par suite, sans fermentation.

Voici comment il procède : Il prend 2.4 parties d'acide sulfurique ordinaire et les étend de 10 parties d'eau pour précipiter le sulfate de plomb en solution, puis il traite par cet acide étendu 3 parties d'os calcinés bien lavés. Il les convertit ainsi en phosphate monocalcique $CaH^{2}(PO^{4})^{2}$.

Après élimination du gypse, le liquide, qui contient encore la magnésie des os, est évaporé jusqu'à consistance sirupeuse. Après refroidissement, on incorpore à la masse une partie d'amidon ; il se forme ainsi une matière friable qui, exposée à une douce chaleur, donne une poudre blanche. On mêle cette poudre avec du bicarbonate de soude dans la proportion de 3 parties de poudre phosphatée pour une partie de bicarbonate. C'est cette poudre que l'on mêlange en proportion convenable avec la pâte destinée à la confection du pain.

L'acide carbonique qui se dégage pendant la cuisson rend le pain spongieux et très-léger, et la présence des phosphates est en outre très-favorable pour l'alimentation. En Amérique, on fabrique aujourd'hui de grandes quantités de ce pain dont l'usage est parfaitement adopté.

Signalons encore les propriétés particulières qu'une petite quantité de phosphore communique aux métaux.

Ainsi, en additionnant le cuivre de 1.2 à 1.5 pour 100 de phosphore, on obtient le bronze de phosphore qui, non-seulement est plus fusible que le cuivre lui-même, mais encore résiste mieux à l'action de certains agents tels que l'eau de mer. Ce bronze de phosphore est appelé à rendre de grands services, et la *Stephenson tube Company* en livre au commerce de grandes quantités sous forme de tubes, tuyaux, etc.

La maison Georg. Hœpner et Comp., à Iserlhon, en fabrique aussi de grandes quantités.

En réduisant par le charbon du phosphate de cuivre, on obtient un phosphure de cuivre très-cassant ; c'est avec ce phosphure que l'on peut obtenir des bronzes de phosphore contenant la quantité voulue de ce métalloïde.

Les applications du phosphore à l'agriculture, sous forme de phosphates, seront traitées plus loin dans un autre chapitre du Rapport.

Baryum. — Strontium. — Calcium. — Magnésium.

Par Rud. Biedermann.

Dans le groupe des métaux diatomiques qui ont pour caractère général la propriété de décomposer l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène et formation de chlorure métalliques de la forme $M''Cl^2$, il en est quelques-uns qui ont entre eux des rapports plus étroits : ce sont le calcium, le strontium et le baryum. Ils se distinguent par leur basicité plus grande que celle de tous les autres métaux diatomiques. Cette basicité est en raison directe de leur poids spécifique : ainsi le baryum (densité = 137) est le métal le plus basique; viennent ensuite le strontium (= 87.5) et le calcium (= 40).

A la famille formée par ces trois métaux on peut aussi rattacher, quoique d'une manière secondaire, le magnésium, que la plupart de ses propriétés rapprochent du calcium, bien que, sous beaucoup de rapports, il présente une ressemblance bien marquée avec le zinc et le cadmium. Enfin le plomb, dans certains de ses composés où il joue le rôle d'un métal diatomique, offre une similitude remarquable avec le baryum.

Les éléments appartenant à une même famille chimique peuvent souvent, dans les combinaisons qu'ils forment, se remplacer les uns les autres, sans altérer d'une manière sensible le caractère fondamental du produit, et en communiquant même à celui-ci des qualités meilleures résultant uniquement de cette mutation. C'est ce que nous observons dans les corps isomorphes naturels, et il en est de même pour les composés artificiels. Les métaux de la famille du baryum jouissent à un haut degré de la faculté de se remplacer mutuellement, et leur importance industrielle est due en grande partie à cette propriété de substitution.

Les métaux de cete famille ne sont pas répandus dans la nature avec une abondance égale. Sous ce rapport, c'est le calcium qui tient le premier rang. La craie, la pierre à chaux, les marbres, la dolomite, constitués essentiellement par du carbonate de calcium, forment des montagnes entières; il en est de même du plâtre ou sulfate de calcium. L'apatite, combinaison de phosphate de chaux avec du fluorure de calcium, le spath fluor (CaF^2), le feldspath du Labrador ($CaAl^2O^4, Si^3O^6$), les zéolithes ou hydrosilicates doubles de chaux et d'alumine sont très-fréquents dans la nature. Des sels de calcium se trouvent en dissolution dans l'eau de mer, de rivière et de source; il y en a aussi dans le règne végétal et animal.

Le plâtre, le spath fluor et l'apatite sont employés souvent directement dans diverses industries chimiques ou autres. Le carbonate est la source principale des composés artificiels du calcium. Le carbonate de chaux entre aussi, ainsi que le plâtre et le sulfate de magnésie, dans la composition des mortiers et des ciments, matières d'une importance considérable, et dont l'histoire est, dans ce volume du *Compte-rendu de l'Exposition de Vienne*, l'objet d'un travail spécial dû à une plume des plus autorisées.

Les composés naturels, moins abondants, du baryum et du strontium sont principalement les sulfates et les carbonates : le spath pesant ou sulfate de baryte, la célestine (S^2SO^4), la withérite ou carbonate de baryte, la strontianite. Ces corps ont aussi une grande valeur, surtout depuis qu'on est parvenu à les fournir sous une forme qui les rend accessibles à l'usage général.

Les composés du magnésium ne sont pas rares. Les principaux sont : le carbonate de magnésium ou magnésite, la dolomite, carbonate double de calcium et de magnésium, divers silicates, la serpentine, l'écume de mer, etc. A ces corps il faut ajouter le sel amer ou sulfate de magnésie, qui se trouve en grande quantité, quoique en faible proportion, dans l'eau de mer, et la carnallite, qui est un chlorure double de magnésium et de potassium.

Tous ces corps sont utilisés, tantôt directement ou après une préparation purement mécanique; d'autres fois on leur fait subir des transformations en les soumettant à des réactions chimiques; c'est ce qui a lieu lorsqu'on veut, par leur moyen, préparer divers composés du magnésium et ce métal lui-même, produits d'une haute valeur industrielle et dont l'usage s'agrandit chaque jour, grâce aux efforts constants qui sont faits pour en simplifier les méthodes d'obtention et pour en étudier les propriétés en vue de nouvelles applications.

Jetons maintenant un coup d'œil sur les progrès que l'industrie du baryum, strontium, calcium et magnésium a accomplis dans ces dix dernières années.

BARYUM

A diverses époques, on a fait des tentatives pour introduire dans l'industrie les composés du baryum. Mais les moyens par lesquels on a cru pouvoir atteindre ce but se sont presque toujours montrés défectueux au point de vue pratique. On a voulu, entre autres, substituer, dans le procédé Leblanc, le carbonate de baryte au carbonate de chaux, afin d'obtenir, par ce moyen, de la baryte et du sulfure de baryum, au lieu du carbonate et de l'hyposulfite de baryum, comme produits secondaires de la fabrication de la soude; mais ce procédé devait nécessairement échouer, et cela non-seulement parce que le carbonate de baryte, d'un poids spécifique et d'un volume supérieurs à ceux du carbonate de chaux, est plus difficile à manier que celui-ci, mais parce qu'en outre les produits de la réaction sont encore beaucoup moins propres à la préparation des sels de baryte que ne l'est la withérite et même le spath pesant naturel.

C'est un des principaux mérites d'un excellent fabricant, M. Kuhlmann, à Lille, d'avoir le premier fait entrer dans l'industrie les combinaisons du baryum.

Dans les usines de M. Kuhlmann, on prépare du *chlorure de baryum*, et une série de combinaisons barytiques s'obtiennent ensuite à l'aide de corps que, dans son Rapport sur l'industrie chimique à l'Exposition de Londres de 1862, M. Chandelon a si justement appelé le « sel marin de la fabrication de baryte. » Ce chlorure y joue en effet le même rôle que le sel marin dans la fabrication de la soude.

Le chlorure de baryum s'obtient (1) en chauffant au rouge un mélange de houille réduite en petits morceaux, de spath pesant et de chlorure de manganèse, ce dernier formant l'élément principal des résidus liquides de la préparation du chlore.

On commence par saturer l'excès d'acide de ces résidus avec de la craie ou de la withérite. On les porte ensuite dans un fourneau à réverbère muni de deux âtres disposés l'un au-dessus de l'autre et chauffés par le même feu. On place d'abord les résidus sur l'âtre supérieur, jusqu'à ce qu'ils acquièrent un degré de concentration suffisant. On les descend alors sur la plaque inférieure, qui est en fer fondu, et là on les mêle intimement avec le mélange de spath et de charbon. On remue assidûment, et lorsque la masse s'est transformée en une pâte ferme, on l'attire, avec un râble, sur la partie antérieure du four où la chaleur est la plus élevée, et on l'y chauffe au rouge pendant une heure. Elle devient demi-fluide et cesse de dégager de l'oxyde de carbone; à ce moment on la retire du four.

Le produit de cette opération contient essentiellement du chlorure de baryum, du sulfure de manganèse et du sulfure de fer; ce dernier provient du chlorure de fer de la solution manganique. La réaction peut s'exprimer par l'équation chimique suivante :

$$BaSO^4 + MnCl^2 + 4C = MnS + BaCl^2 + 4CO.$$

On lessive la masse dans l'eau chaude. La solution laisse déposer des cristaux qui généralement sont déjà du chlorure de baryum pur.

Si le sulfure de baryum, formé par la réaction du charbon sur le sulfate de baryte, n'était pas décomposé en totalité par le chlorure de manganèse, dans quel cas la liqueur présenterait une coloration jaune, on remédierait à cet inconvénient par l'addition d'un peu de solution de chlorure de manganèse pur; si, au contraire, celui-ci se trouvait en excès, il suffirait d'ajouter du sulfure de baryum.

Cette méthode, pourtant, ne peut être appliquée avec avantage que lorsqu'on a à sa disposition les liquides riches en chlorures de manganèse que fournit, comme produits secondaires, la fabrication du chlorure de chaux.

M. Kuhlmann a essayé d'utiliser à la fabrication de l'acide sulfurique le soufre des sulfures de manganèse et de fer résultant des réactions de sa méthode; mais les sulfures métalliques ne peuvent pas être séchés sans se décomposer, et les pyrites naturels sont beaucoup moins chers.

Une autre méthode pour produire le chlorure de baryum consiste à fondre ensemble du

(1) Kuhlmann. *Comptes-rendus*, t. XLVII, p. 403, 466, 674.

sulfate de baryte en poudre fine et du chlorure de calcium anhydre, et de laver rapidement la masse dans l'eau. Il se forme du sulfate de calcium et du chlorure de baryum. Mais un contact prolongé avec l'eau provoque une décomposition en sens contraire et les corps primitifs se reproduisent. On rend la réaction beaucoup plus sûre en ajoutant de la poudre de charbon au mélange de spath et de chlorure de calcium. On calcine dans le creuset jusqu'à ce que la flamme d'oxyde de carbone soit disparue. Les décompositions mutuelles qui ont lieu alors peuvent s'exprimer ainsi :

$$BaSO^4 + CaCl^2 + 4C = CaS + BaCl^2 + 4CO.$$

Pendant le lessivage subséquent dans l'eau, le sulfure de calcium peut donner naissance à du sulfhydrate de calcium soluble, qui est nuisible à la pureté du chlorure. Une amélioration du procédé dans ce sens est due à M. Godin (1), qui ajoute du calcaire au mélange. La chaux caustique qui se produit forme, avec le sulfure de calcium, un oxysulfure de calcium insoluble. M. Godin a fait breveter sa modification en Belgique.

Il calcine dans un fourneau à réverbère un mélange formé de :

Spath pesant.....		100	parties.
Charbon.....	35 à	50	—
Calcaire.....	15 à	25	—
Chlorure de calcium.....	40 à	60	—

M. Dullo (2) dit que bien que dans ce procédé le sel de baryte ne soit pas décomposé d'une manière complète, il est impossible de trouver une méthode plus économique, là du moins où le chlorure de calcium s'obtient comme produit secondaire.

M. R. Wagner (3) considère comme superflu de transformer le sulfure de calcium en oxysulfure, et par suite comme inutile d'ajouter du calcaire. Ce chimiste conseille d'employer, à la place du chlorure de calcium, la tachydrite de Stassfurt, qui est du chlorure de calcium combiné à du chlorure de magnésium ($CaCl^2$, $2MgCl^2 + 12H^2O$); ce dernier donne de l'acide chlorhydrique et de la magnésie avant que le sulfate de baryte ne soit encore réduit.

M. Kuhnheim a combiné la préparation du chlorure de baryum avec celle des composés ammoniacaux. D'après un brevet anglais pour la fabrication du carbonate d'ammoniaque, il décompose le sel ammoniaque par du carbonate de baryte, et il obtient du chlorure de baryum comme produit secondaire.

Là où la withérite se trouve à bon marché, il est évidemment avantageux de préparer le chlorure de baryum à l'aide de ce minerai. Après l'avoir réduit en poudre, on le met dans de l'acide chlorhydrique, et lorsque la solution s'est opérée, on fait encore digérer pendant quelque temps avec un excès de ce sel, dans le but d'enlever au liquide le fer qu'il pourrait contenir. On sait, en effet, que le carbonate de baryte précipite les sels d'oxyde de fer. On évapore ensuite la liqueur jusqu'à cristallisation. Les chlorures de strontium et de calcium, plus solubles que celui de baryum, restent dans les eaux-mères.

Quelle que soit la méthode par laquelle on l'obtient, le chlorure de baryum permet de préparer un grand nombre de composés de ce métal. Il est d'ailleurs lui-même employé à divers usages, entre autres pour empêcher l'incrustation des chaudières par les eaux sulfatées.

D'après M. de Haën (4), en effet, le meilleur moyen d'écarter les producteurs d'incrustations, parmi lesquels, après le plâtre, se trouve principalement le carbonate de chaux, c'est de mélanger l'eau avec une quantité convenable de chlorure de baryum, et, en agitant constamment, d'y verser un lait de chaux jusqu'à ce qu'on voie le précipité s'agglomérer et nager dans le liquide sous forme de flocons nettement visibles. Ces flocons de carbonate de chaux entraînent les dernières traces du précipité de sulfate de baryum, et en peu de temps l'eau est parfaitement clarifiée. Dans un rapport qu'ils étaient chargés de faire sur ce procédé, MM. Karmarsch, Rühlmann et Heeren le déclarent d'une efficacité radicale.

---

(1) Godin. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXI, p. 316.
(2) Dullo. *Deutsche Industrie Zeitung*, 1865, p. 18.
(3) *Wagner's Jahresbericht*, 1866, p. 252.
(4) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCVIII, p. 271.

L'application la plus importante du chlorure de baryum est son emploi pour la fabrication du *blanc permanent* ou *blanc fixe*, qui, grâce à Kuhlmann, est devenu un article de commerce considérable. Le blanc fixe est un sulfate de baryum qui, sous cette forme, constitue une excellente couleur de peintre, laquelle ne peut pas être remplacée par le sulfate de baryte naturel; celui-ci, en effet, à cause de sa structure cristalline, a, même à l'état très-divisé, un pouvoir de couvrir insuffisant et qui ne saurait rivaliser avec celui de la céruse. La qualité du blanc de baryte, la finesse de son grain, dépendent essentiellement du degré de dilution de la solution de chlorure de baryum et de l'acide sulfurique. L'expérience a démontré que le meilleur produit s'obtient avec une solution de chlorure de baryum concentrée à 24 ou 25° Baumé, que l'on précipite à froid par de l'acide sulfurique à 30° Baumé. On obtient ainsi de l'acide chlorhydrique à 6° Baumé. On lave le précipité, qui est fin et lourd, jusqu'à ce que l'eau de lavage n'ait plus de réaction acide. On laisse alors égoutter, et on emballe la poudre pendant qu'elle est encore humide.

Les usages du blanc fixe deviennent de plus en plus nombreux. Il est très-utile dans la fabrication du papier glacé et de celui de cartes à jouer. Comme dans la peinture, il a aussi dans cette industrie remplacé la céruse vénéneuse.

En Amérique, on emploie beaucoup le blanc fixe dans la confection des faux-cols en papier. Il sert aussi dans la papeterie comme matière de remplissage, surtout pour les papiers écolier de qualité supérieure (1).

En ajoutant à une solution de chlorure de baryum une solution saturée et bouillante de nitrate de sodium, on obtient un précipité de nitrate de baryum sous forme de cristaux fins. On peut décomposer une solution de ce sel par l'acide sulfurique et obtenir de l'acide nitrique sans distillation. Le nitrate de baryte peut aussi remplacer le salpêtre ordinaire dans la poudre à tirer. Il n'est pas hygroscopique et détonne lentement avec les corps inflammables. En raison de son poids et des résidus de sa combustion, cette poudre ne pourrait être employée que pour faire sauter des mines. Une telle poudre a été fabriquée en Belgique par MM. Esselns et Wynant, sous le nom de *saxifragine*. Elle est composée de la manière suivante :

Nitrate de baryum.....	76 parties.
Charbon de bois.....	22 —
Nitrate de potasse.....	2 —

En traitant une solution pure de chlorure de baryum par du carbonate d'ammonium ou du carbonate de soude, on obtient du carbonate de baryum à l'état d'un précipité blanc et lourd que, par décantation, on peut facilement séparer de la liqueur saline. MM. Daudenart et Verbert (2) emploient, au lieu des sels précédents, le carbonate de magnésie, et dirigent en même temps dans la liqueur un courant d'acide carbonique. Le carbonate de baryum pur est d'un usage très-fréquent en chimie analytique.

Avec la soude caustique, le chlorure de baryum en dissolution donne de l'hydrate de baryum et de la baryte caustique, sur le rôle industriel de laquelle nous reviendrons.

Après le chlorure de baryum, le corps qui est le point de départ de la préparation du plus grand nombre de composés barytiques, c'est le sulfure de baryum. On le produit en grand en réduisant le sulfate de baryte par le charbon ou par des substances carbonées. La réduction se fait plus facilement en ajoutant au mélange de spath pesant et de charbon du chlorure de sodium qui le rend fusible.

La préparation des sels de baryte n'est pas la seule application du sulfure de baryum; on s'en sert aussi dans la fabrication hydrométallurgique du cuivre. C'est M. Langdorf (3), à Thal-Isser (Hesse-Nassau), qui est le principal auteur des expériences qui ont été faites dans ce sens.

L'ammoniaque et son carbonate entrent difficilement en combinaison avec les sels de

(1) M. Beringer dans les *Verhandlungen der Vereins zur Beförderung der Gewerbefleisses in Preussen*, 1871, p. 138.

(2) Brevet anglais du 14 mars 1873.

(3) *Wagner's Jahresbericht*, 1869, p. 127.

cuivre, et en particulier avec le carbonate, pour former des sels solubles. M. Langdorf retire le cuivre des solutions cupro-alcalines en le précipitant à l'état de sulfure, au moyen du sulfure de baryum. On ne pourrait employer à cet effet ni le sulfure de calcium ni le sulfure d'ammonium, le premier parce qu'il est insoluble, et le second parce qu'il forme avec le sulfate de cuivre un sel soluble. Le précipité produit par le sulfure de baryum est formé de sulfure de cuivre et de carbonate de baryte; on le calcine dans cet état.

Dans les expériences de M. Langdorf, le sulfure de baryum était obtenu au moyen d'un mélange de sulfate de baryte, de poudre de charbon et de goudron. On calcina la masse deux fois dans un four à puddler. Pendant la première exposition au feu, les particules du sel barytique s'entourent d'une enveloppe de charbon; à la seconde cuisson, la réduction du sel a lieu. On extrait le sulfure de la masse fondue en la traitant par l'eau bouillante.

M. R. Wagner (1) fait subir à cette méthode quelques modifications utiles. Il décompose le sulfure de baryum par l'acide chlorhydrique; le sulfure d'hydrogène qui en résulte sert à précipiter le cuivre; le chlorure de baryum qui est en dissolution est transformé en blanc fixe, et l'acide chlorhydrique mis en liberté dans cette réaction peut de nouveau être employé à décomposer du sulfure de baryum.

L'idée de combiner l'extraction du cuivre avec la fabrication des composés barytiques n'appartient pas exclusivement à Langdorf; M. H. Wagner, de Pfungstadt, l'avait émise avant lui (2). Dans le procédé de H. Wagner, on traite les minerais de cuivre, comme d'ordinaire, par l'acide chlorhydrique; mais, au lieu de précipiter la solution par le fer, on emploie à cet effet le sulfure d'hydrogène, que l'on prépare en décomposant le sulfure de baryum par l'acide chlorhydrique. La réaction, qui donne du sulfure de cuivre, met en liberté de l'acide chlorhydrique, qui peut servir à dissoudre de nouvelles quantités de minerai. Les solutions de chlorure de baryum sont soumises à l'ébullition, qui en chasse jusqu'aux traces d'acide sulfhydrique; après cela on les traite par l'acide sulfurique. On obtient de cette manière un blanc fixe d'excellente qualité.

Le sulfure de baryum est employé principalement pour produire la baryte caustique. On ne pourrait pas obtenir cette base par la calcination du sulfure dans un courant de vapeur d'eau, parce que, dans ces circonstances, le sulfure de baryum ne décompose pas l'eau, comme le fait le sulfure de calcium, pour former de la baryte et du sulfure d'hydrogène; la réaction qui a lieu a pour résultat de dégager de l'hydrogène et de former du sulfate de baryte, ainsi que l'a démontré M. Ch. Lauth, et avant lui Regnault. La méthode antérieurement en usage consistait à décomposer le sulfure de baryum par l'oxyde de cuivre. Lorsque la décomposition était complète, on distillait, à chaud, la solution de baryte avec du sulfure de cuivre, dans un vase muni d'un couvercle, et dans lequel, après le refroidissement, se déposaient des cristaux d'hydrate de baryte.

Dans les dix dernières années, des méthodes nouvelles et perfectionnées ont été indiquées pour la préparation de la baryte caustique.

Ainsi, l'obtention du sulfure de baryum a été rendue plus simple et plus rapide par la construction d'un four à fonctionnement continu; l'auteur en est M. Nicklès, à Villé (3). Le principal avantage de ce four consiste en ce que le produit de la réduction en est retiré à l'abri du contact de l'air, ce qui empêche l'oxydation du sulfure de baryum. Dans le four est placé un certain nombre de cornues en fonte de fer ou en argile réfractaire. C'est dans ces cornues que se fait la réduction du sulfate de baryte. Au-dessus d'elles sont disposés des récipients dans lesquels on introduit le mélange au fur et à mesure, et qu'on recouvre ensuite chaque fois. Un écran mobile les sépare des cornues; en le retirant, on fait tomber le mélange dans ces dernières. Au-dessous des cornues sont placées deux caisses dans lesquelles le sulfure de baryum se refroidit. Au moyen d'un appareil de décharge mobile, à l'aide d'une roue, on peut faire passer la masse de la première caisse dans la seconde, où le refroidissement s'achève. Par ce même mouvement, la couche la plus chaude et la plus complétement réduite, qui

(1) *Wagner's Jahresbericht*, 1869, p. 135.

(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXIII, p. 388, et t. CLXXXV, p. 142.

(3) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, septembre 1869, p. 435.

occupe le fond de la cornue, est lancée dans la première caisse. L'agent de réduction est un mélange de charbon de bois ou de houille en poudre et d'un peu de sciure de bois. La sciure de bois a pour effet de maintenir la masse dans un état peu compact et de favoriser ainsi le dégagement des gaz. La décomposition du sulfure de baryum a lieu ensuite de la manière suivante : On dissout dans l'eau chaude la masse obtenue des cornues ; un faible résidu reste à l'état insoluble, il est formé de charbon et d'un peu de sulfate de baryte. Pour désulfurer le liquide, M. Nicklès ne se sert pas d'oxyde de cuivre, mais d'oxyde de zinc; il utilise aussi à cet effet des déchets de fabrique formés d'oxyde de zinc et de zinc métallique très-divisé. Après deux heures d'ébullition la décomposition est complète. L'ébullition a pour but de maintenir l'oxyde de zinc en suspension dans le liquide, ce qu'on pourrait aussi réaliser à l'aide d'un appareil agitateur. On évapore ensuite la liqueur jusqu'à cristallisation.

Le remplacement de l'oxyde de cuivre par le blanc de zinc n'est pas tout à fait une chose nouvelle. Kuczynski, Alex. Muller, Stahlschmidt (1), ont conseillé cette substitution il y a longtemps déjà. L'oxyde de zinc a l'avantage d'être très-bon marché. Cependant il faut avoir soin, pendant qu'on l'emploie, qu'il ne se trouve pas en excès dans la solution de sulfure de baryum, car l'excès se dissoudrait dans la baryte ; mais, dans ce cas même, il suffirait d'ajouter une certaine quantité de sulfure de baryum pour enlever l'oxyde.

Pour certains usages, la baryte peut être employée à l'état hydraté. Si l'on veut l'obtenir anhydre, il faut en opérer la déshydratation. M. Nicklès chauffe, à cet effet, la baryte dans des cylindres de fonte qu'il fait traverser par de l'oxyde de carbone provenant de la réduction du sulfate de baryte.

M. Nicklès cherche aussi à transformer en oxyde le sulfure de zinc résultant de la réaction ci-dessus, afin d'employer l'oxyde obtenu à la décomposition d'autre quantité de sulfate. On grille le sulfure, et suivant l'intensité de la chaleur et la durée du grillage, on obtient un mélange d'oxyde et de sulfate de zinc en proportions variables. Il y a d'autant moins de sulfate que la température du four a été plus élevée. L'acide sulfureux qui se dégage est utilisé à la fabrication d'acide sulfurique. Après l'avoir retirée du four, on lessive la masse dans l'eau; on sépare le sulfate de zinc et on le transforme en sel de Glauber et chlorure de zinc, en le traitant par le chlorure de sodium. On isole le chlorure de zinc, et on le transforme en oxyde de zinc au moyen d'un lait de chaux.

MM. Scheurer-Kestner et Rosenstiehl ont critiqué ce procédé ; la transformation du sulfure de zinc en oxyde avec dégagement d'acide sulfureux ne leur paraît pas praticable, vu que, d'après leurs expériences, le grillage du sulfure de zinc artificiel donne d'autres résultats différents que celui du sulfure naturel. Ils ont toujours obtenu un sulfate de zinc basique insoluble dans l'eau. Mais, malgré ce fait, qui sans doute rend ce procédé moins brillant que M. Nicklés ne l'a présenté, celui-ci n'en sera pas moins suivi avec avantage dans la fabrication de la baryte caustique. D'après un calcul de Scheurer-Kestner, les frais de fabrication seraient de 20 francs pour les 100 kilogrammes de baryte.

M. O. Lenoir (2) est l'inventeur d'une autre méthode pour préparer la baryte caustique. Il la retire de la withérite ou du spath pesant.

La préparation à l'aide de la withérite a pour base une propriété du carbonate de baryte qu'avaient déjà démontrée Priestley, Gay-Lussac et Thenard. Chauffé au rouge en présence de la vapeur d'eau, le carbonate de baryte perd son acide carbonique et se change en hydrate.

On met la withérite, partagée en fragments si c'est possible, mais non en poudre, dans des cornues à gaz en grès qui sont murées dans le four et communiquent avec un générateur de vapeur. Lorsqu'elles sont devenues incandescentes, on y fait pénétrer la vapeur. Il se dégage de l'acide carbonique qu'on peut utiliser à divers usages industriels. La masse contenue dans les cornues est épuisée avec de l'eau dans des appareils de lessivage semblables à ceux qu'on emploie dans les fabriques de soude. Le résidu insoluble est remis dans les cornues.

---

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXII p. 30

(2) *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 256.

La préparation de la baryte caustique au moyen du sulfate de baryte, d'après la méthode Lenoir, s'écarte des procédés qui ont été suivis jusqu'à présent.

On transforme d'abord le spath pesant en sulfure de baryum. Il est nécessaire d'obtenir seulement du monosulfure. Or, par la réduction à l'aide du charbon, il se forme toujours aussi du bisulfure et du pentasulfure. La production de ces derniers n'a pas lieu si, pour opérer la réduction, on joint l'hydrogène au charbon. C'est dans ce but que Lenoir emploie un mélange de charbon et de carbures d'hydrogène. Il mêle intimement ensemble du spath en poudre et 20 à 25 pour 100 de poix d'asphalte (prise dans la fabrique de goudron), et il calcine ce mélange sur la sole d'un four à puddler. On pourrait peut-être employer pour cette opération certains produits résultant de la fabrication du pétrole et de l'huile minérale, qui jusqu'à présent n'ont trouvé aucun emploi.

Le sulfure de baryum une fois obtenu, on le transforme en carbonate. On retire la masse calcinée du four, et on la porte dans des cornues de grès dans lesquelles on introduit aussi de l'acide carbonique humide pour chasser le sulfure d'hydrogène. Les cornues ne doivent pas être chauffées jusqu'au rouge, car il y aurait décomposition d'eau, et l'hydrogène mis en liberté transformerait le sulfure de baryum en sulfate.

Avec le carbonate formé on produit la baryte caustique en le traitant par la vapeur d'eau, comme dans la méthode précédente.

M. Lenoir insiste aussi sur un autre procédé pour préparer la baryte caustique avec le sulfate naturel de baryte. On calcine dans des creusets du spath pesant en poudre, de la craie et du charbon (coke, poix d'asphalte, sciure de bois, poussier de charbon de terre), et l'on obtient, en lessivant la masse calcinée, de l'hydrate de baryte et de l'oxysulfure de calcium insoluble. Ce procédé est analogue à celui de Godin pour préparer le chlorure de baryum.

M. Rivière (1), de Rouen, a décrit pour la production de la baryte caustique un procédé assez original. Il consiste à mélanger le spath pesant en poudre grossière avec le $^1/_8$ de son poids de gravats de houille et à chauffer au rouge sombre dans des cornues en argile réfractaire. Il se dégage des gaz, des carbures d'hydrogène, de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique; on les dirige dans des cylindres chauffés au rouge dans lesquels se trouve du sulfate de baryte en fragments. Les carbures d'hydrogène et l'oxyde de carbone réduisent une quantité correspondante de sulfate et passent à l'état d'acide carbonique et d'eau. Avec l'acide carbonique on décompose le sulfure de baryum provenant de la réduction du sulfate; dans cette décomposition il se dégage du sulfure d'hydrogène qu'on recueille pour l'utiliser. Le carbonate de baryte précipité contient du soufre, d'après Scheurer-Kestner; on le lave, on le dessèche, puis on le mélange avec 10 pour 100 de poudre de houille et on le réduit dans les cornues à gaz. Les gaz qui se dégagent servent, comme dans les autres méthodes, à décomposer du sulfate de baryte. Rivière a calculé que, dans ce procédé, les 50 kilogrammes de baryte caustique (anhydre) reviennent à 5 francs 33 centimes.

MM. Daudenart et Verbert (2) préparent aussi la baryte caustique en calcinant le carbonate de baryte avec du charbon. Ils obtiennent le carbonate par un procédé particulier qui consiste à ajouter de l'hydrate de magnésie dans une solution de chlorure de baryum et à traiter le mélange par un courant d'acide carbonique jusqu'à la précipitation du carbonate. Ce procédé constitue la régénération de la baryte caustique des eaux de lavage des laines. Ces eaux, en effet, sont traitées par la baryte caustique, qui y produit un précipité; de la partie liquide on retire de la potasse, et pour séparer l'acide gras du précipité, on traite celui-ci par l'acide chlorhydrique; dans cette réaction il se forme du chlorure de baryum, que l'on transforme en baryte en procédant comme nous venons de le dire.

On peut, d'une manière analogue, produire aussi la strontiane caustique.

D'après un brevet anglais, MM. Cobley et Poynteier (3) transforment en baryte le sulfure de baryum, obtenu par la réduction du spath pesant, en le chauffant avec des carbures d'hydrogène. On mêle le sulfure avec le quart de son poids environ d'*huile de créosote* (por-

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1866, p. 438.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, Berlin, 1874, p. 742.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, Berlin, 1874, p. 742.

tion lourde de la distillation du goudron de houille), et on chauffe à une température assez élevée. Des gaz inflammables s'échappent et sont employés à chauffer les cornues dans lesquelles se fait cette opération et les bassins dans lesquels on évapore la solution de baryte. Ce qui reste dans les cornues est de la baryte caustique et du charbon ; celui-ci sert à réduire du sulfate de baryte.

Les usages de la baryte sont nombreux. On l'emploie actuellement pour fabriquer la potasse et la soude caustiques; ce qui se fait en décomposant respectivement par cette base le sulfate de potassium et de sodium.

La baryte peut fixer de l'oxygène et l'abandonner de nouveau lorsqu'elle est chauffée. Cette propriété est due à ce que la baryte caustique passe très-facilement à l'état de peroxyde, et que celui-ci abandonne la moitié de son oxygène sous l'influence d'une température élevée.

D'après Boussingault (1), la baryte chauffée au rouge, au contact de l'air humide et privé d'acide carbonique, se transforme en peroxyde de baryum.

D'après Liebig et Wöhler, cette transformation s'opère facilement en chauffant au rouge pâle, dans un creuset, un mélange de baryte caustique et de chlorate de potasse.

Pour obtenir de la masse résultant de cette opération du peroxyde à l'état pur, il faut, d'après sir B. Bradié (2), la délayer dans l'eau et ajouter de l'acide chlorhydrique étendu. On filtre la solution, qui renferme de l'eau oxygénée, et on rend la liqueur faiblement alcaline au moyen de l'eau de baryte. On précipite ainsi l'alumine et le sulfate de fer qui peuvent y exister. En continuant à ajouter de l'eau de baryte, il se précipite de l'hydrate de peroxyde de baryum insoluble qui, placé sur de l'acide sulfurique, perd facilement son eau d'hydratation.

MM. Tessié du Motay et Maréchal (3) obtiennent le peroxyde de baryum par un procédé plus industriel. Ils chauffent, dans le fourneau à réverbère, un mélange de bicarbonate de baryte et de charbon. Il se forme de la baryte intimement mélangée de charbon. On dirige dessus de l'oxygène et non de l'air, car il pourrait se former du cyanure de baryum. L'oxygène transforme le carbone en acide carbonique, qui ne se combine pas avec la baryte par suite de la température élevée. L'application industrielle de l'oxygène et du peroxyde d'hydrogène obtenus à l'aide du bioxyde de baryum, sur laquelle Thenard et après lui Boussingault ont appelé l'attention, ne paraît pas encore avoir reçu la consécration de la pratique (4).

La baryte est un excellent moyen pour préparer de l'acide acétique pur à l'aide du bois ou des acétates. Pour affranchir l'acide acétique des matières empyreumatiques, la manière la plus simple est de carboniser ces substances dans les acétates, en chauffant ceux-ci à une température qui, bien entendu, ne détruise pas l'acide acétique. L'emploi de l'acétate de chaux ou de soude a, dans ce cas, des inconvénients de différente nature. Le sel calcaire, à la température nécessaire pour cette combustion, se décompose en partie. Le sel de soude peut supporter une température élevée sans se décomposer, mais il fond par la chaleur, et rend par là très-difficile la destruction des matières empyreumatiques. De plus, la décomposition de ces substances donne naissance à du carbonate de soude, avec lequel les acides empyreumatiques forment des sels dont la destruction exige une température très-élevée qui décompose nécessairement une portion de l'acétate.

Tous ces inconvénients disparaissent si l'on combine l'acide acétique à la baryte, moyen indiqué par M. C.-F. Richter, à Berlin (5). La baryte est une base si puissante que son acétate résiste à la température du grillage. De plus, l'acétate de baryte ne fond pas. Pour le préparer, on ajoute du carbonate de baryte en poudre fine à du vinaigre de bois, jusqu'à ce qu'il n'y produise plus d'effervescence, puis on achève de neutraliser avec de la soude caustique. On évapore à cristallisation, on égoutte les cristaux, et on les grille dans des bassins de fonte à une température inférieure au rouge. On les y dispose en couches de 2 pouces d'épaisseur,

(1) *Comptes-rendus*, t. XXXII, p. 261 et 821.
(2) *Poggendorf's Annalen*, t. CXXI, p. 372.
(3) *Bulletin de la Société d'encouragement*, 1867, p. 472.
(4) Voyez dans le *Rapport de M. Hofmann :* Oxygène, p. 28, et Peroxyde d'hydrogène, p. 36.
(5) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXII, p. 174.

on les agite et on prolonge le chauffage jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs empyreumatiques. A la fin de l'opération, une grande partie du sel très-sec pourrait se perdre en se dissipant à l'état de poussière; pour prévenir cette perte il est bon d'ajouter aux cristaux 2 pour 100 environ d'acétate de baryte qui, en fondant, maintient un certain degré d'humidité dans la masse calcinée. On obtient le même effet si, au lieu d'achever la neutralisation du vinaigre avec de la baryte, on remplace celle-ci par le carbonate de soude. On lessive la masse grillée dans l'eau, et en évaporant le liquide on obtient de l'acétate de baryum pur, avec lequel on peut préparer soit de l'acide acétique pur, soit d'autres acétates.

La baryte trouve une application importante dans l'industrie sucrière. Le clairçage du jus de betterave par le lait de chaux repose sur ce que la chaux précipite à l'état insoluble les matières étrangères qui accompagnent le sucre, telles que divers acides des substances azotées. Avec le clairçage par la baryte, c'est l'inverse qui a lieu; le sucre brut se combine avec la baryte et forme avec elle un sel, le saccharate de baryte, $C^{12}H^{22}O^{11}BaO$, qui est insoluble dans l'eau, même à la température d'ébullition de sorte qu'on peut précipiter tout le sucre de la mélasse, puis mettre le saccharate en suspension dans l'eau et l'y décomposer par un courant d'acide carbonique. Le carbonate de baryte séparé du sucre pur peut être converti en baryte caustique.

Un procédé analogue a été breveté, il y a quinze ans déjà, pour MM. Dubrunfaut et de Massy; mais c'est dans ces dernières années surtout qu'on s'est beaucoup occupé de cette méthode. Dans les fabriques françaises, notamment dans celles du Nord, on procède, d'après M. G. Lunge (1), de la manière suivante. On verse la mélasse, en quantité convenable, dans une solution de baryte concentrée et bouillante contenue dans de petits brocs. Il est essentiel de ne pas faire l'inverse, c'est-à-dire de ne pas verser la baryte dans la mélasse. La masse se prend rapidement en une bouillie. On vide alors les brocs dans des vases de tôle à fond double, dans lesquels la mélasse, complétement séparée du sucre cristallisable, s'écoule par gouttes. Le sucrate de baryte reste, on le lave à l'eau jusqu'à ce que celle-ci s'écoule parfaitement incolore; on éloigne de cette manière tous les sels solubles ainsi qu'une certaine quantité de sucre incristallisable. On décompose ensuite dans de grands vases le sucrate de baryte par l'acide carbonique, que la fermentation de la mélasse fournit en grandes quantités. Par un mode de décantation particulier, on sépare le carbonate de baryte de la solution sucrée. Une certaine quantité de solution adhère encore à ce sel; pour l'en isoler, on mélange le sel avec 60 pour 100 de charbon, et on le chauffe au rouge blanc sans faire intervenir la vapeur d'eau (voyez plus haut); le carbonate est ainsi ramené à l'état de baryte caustique. La solution de sucre peut directement être évaporée à cristallisation. Les produits de distillation du sucrate de baryte renferment de la baryte qui a été ajoutée en grand excès; on la précipite à l'état de sulfate en mélangeant les eaux de lavage avec celle du débourbage, qui renferme de l'acide sulfurique. On pourrait aussi transformer ce liquide en carbonate de baryte (2), et en faire un engrais puissant à cause des autres sels qu'il renferme (3).

D'après les expériences de M. C. Hammer, on peut retirer de la solution de sucrate de baryte un sucre absolument exempt de baryte, en faisant bouillir le liquide, pendant douze heures, avec de la chaux à laquelle on a ajouté un peu d'acide sulfurique, et en filtrant à travers de longs tubes remplis de fragments de plâtre.

M. Lange, dans une notice qu'il a publiée, nous apprend qu'après la clarification du jus sucré par la chaux, il enlève celle-ci au moyen du phosphate d'ammonium; l'ammoniaque mise en liberté se dégage (4). On ajoute ensuite de la baryte ou du sucrate de baryte, afin de rétablir dans la liqueur l'alcalinité nécessaire, de décomposer le sulfate alcalin et de précipiter plusieurs acides organiques. De cette manière, on évite la fermentation et le sucre cristallise plus facilement. Ce procédé est surtout avantageux pour les fabriques de sucre brut, où les sels de chaux et l'altération du sucre sont si fréquemment des causes d'embarras

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCII, p. 164.
(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXVIII, p. 230.
(3) *Zeitschrift für Rübenzucker Industrie*, 1867, p. 85.
(4) *Comptes-rendus*, 1873, t. LXNVII, p. 1245.

et de pertes. Dans le raffinage, au lieu de noir d'os et de sang, M. Lagrange emploie également du phosphate d'ammonium et de la baryte.

Mentionnons encore, en quelques mots, un sel de baryte qui constitue une belle couleur de peintre, connue sous le nom de *vert de Cassel*. Deux procédés ont été publiés pour le préparer. On fait fondre du nitrate de baryte avec de l'oxyde ou du peroxyde de manganèse, et on traite la masse fondue par l'eau. Ou bien on fond de la baryte caustique avec du chlorate de potasse, et on ajoute du manganèse en poudre fine; on traite par l'eau pour éloigner le chlorure de potassium formé dans la réaction (1).

Tout récemment, M. E. Fleischer (2) a indiqué une méthode qui fournit un très-beau produit. On traite une solution verte de manganate de potasse par du chlorure de baryum, à la température de l'ébullition. Il se forme un précipité grenu, mais non cristallin, d'un violet presque bleu. Il se laisse laver facilement. Il pâlit après dessiccation; au rouge sombre il est presque blanc; mais chauffé davantage, au contact de l'air ou avec une flamme d'oxydation, il devient complétement vert; à une température encore plus élevée, il passe au vert bleu, et enfin, à une très-haute température, il se change en une masse d'un brun gris sale, par suite de la réduction de l'acide manganique.

Le précipité que l'on obtient en traitant une solution de *permanganate* de potasse avec du chlorure de baryum ne donne jamais de couleur verte.

Le vert de baryte préparé à l'aide du manganate de potasse est beaucoup plus beau que celui qui résulte des procédés sus-mentionnés de Wöhler, Szafarik et Rosenstiehl. Le plus beau produit, c'est le vert bleu qui imite la couleur de certaines plumes de paons. Sa formation dépend de l'alcalinité de la masse. La température influe également, elle ne doit pas dépasser le rouge clair. Le manganate comme le permanganate de baryte, chauffés au rouge avec 20 pour 100 d'hydrate de baryte, donnent toujours la couleur bleu vert. Ces couleurs de baryte se distinguent par une grande inaltérabilité. L'acide sulfurique ne les décompose pas après pylusieurs heures de contact, à la température ordinaire. La potasse bouillante ne les attaque presque pas. C'est sur la pierre, et principalement sur la pierre calcaire, que ces couleurs ont le plus de feu, ce qui devrait les faire employer pour les fresques.

Dans son Rapport sur l'Exposition de Londres de 1862, M. Hofmann prédisait l'introduction prochaine de la baryte dans la fabrication du verre, pour remplacer l'oxyde de plomb qui est très-coûteux. Et, en effet, dans les dix années qui viennent de s'écouler, un grand pas a été fait dans cette voie.

Déjà, avant cette époque, l'attention avait été appelée sur la fabrication du verre de baryte, notamment par Berthier, en 1830, par Baudrimont et Pelouze (1833), par Bontemps; Döbereiner avait également préparé un verre de célestine. Dans un temps plus rapproché, M. Jeanne, à Lyon (3), annonçait qu'il employait du sulfate de baryte en quantité considérable pour fabriquer le verre à vitres et à bouteilles. La baryte remplace dans ces verres une partie de la soude. Les verres barytiques sont brillants, fondent plus facilement que ceux qui sont préparés avec du sulfate de soude seul, et sont moins chers, parce qu'ils renferment moins d'alcali. Les compositions pour les verres de M. Jeanne contiennent :

Sulfate de baryte	100	100	100	100
Sulfate de soude	35	26.6	12	200
Sable	100	83	66	55
Coke ou poudre de charbon de bois	6.1	9.6	5.1	8.2
Kaolin	2	4	5.3	6.6
Chaux hydratée	1	»	1	»
Carbonate de chaux	»	1.6	»	1.6

Des expériences sur le verre de baryte, embrassant tous les points de vue de la question,

(1) C'est le procédé de M. Rosensthiel qu'on appelle le *vert de manganèse et de baryum*, *vert de Rosensthiel* et aussi *vert de tige de rose*.

(2) *Deutsche Industrie Zeitung*, 1874, n° 3.

(3) *Moniteur scientifique*, 1868, p. 1042 (Brevet n° 18280).

ont été exécutées par M. E. Benrath, directeur de la verrerie Lisette, à Dorpat (1). Il est à remarquer que le verre entre dans la baryte à la fois comme alcali et comme terre alcaline. Döbereiner l'y a introduite à la place de la chaux. La même chose a été faite dans deux verreries de Valenciennes, où, soit par erreur, soit par ignorance, on a fondu du spath pesant. Plus tard, la baryte a été considérée exclusivement comme un succédané de l'alcali; c'est le cas dans les verres de M. Jeanne. Peligot, dans ses *Leçons sur l'art de la verrerie*, dit également que le carbonate de baryte artificiel peut remplacer avec avantage la potasse et la soude. M. Benrath a étudié le mode d'emploi de la baryte dans le verre, et il a cherché à déterminer le rôle qu'elle y joue. Ses très-intéressantes expériences ont conduit aux résultats suivants : Les verres alcalino-barytiques, qui par leur composition correspondent aux verres à base de potasse et de chaux, peuvent se préparer facilement aussi bien avec les carbonates qu'avec les sulfates de baryte et d'alcali. Ils diffèrent des verres à la chaux par une plus grande densité; ils sont aussi plus fusibles et ont plus d'éclat. Par leur résistance aux agents chimiques, ils tiennent le milieu entre les verres de chaux et ceux de plomb.

Si dans la formule de composition on met aussi de la baryte à la place de l'alcali, le verre fond difficilement, et si la baryte augmente, il devient tout à fait infusible, comme cela a lieu pour les verres à base de chaux. Les verres de Péligot, complétement exempts de potasse, appartiennent à une catégorie tout à fait différente. Leur formule de composition est $RO.2SiO^2$ (où RO signifie baryte et chaux), tandis que celle des bons verres potassiques est $RO.3SiO^2$ ($R = M' = 2M'$). Ces verres sans potasse ont un poids très-considérable et résistent faiblement à l'action de l'eau et des agents chimiques.

M. Benrath (2) a aussi remplacé le plomb par la baryte dans le verre de cristal, qui est un silicate de soude, de chaux et de plomb. Il a obtenu un verre brillant et homogène, qui remplacerait très-bien et à bon marché les verres de plomb de qualité moyenne, et qui a en outre l'avantage d'être absolument insensible à la fumée.

Nul doute qu'un avenir brillant ne soit réservé aux verres de baryte.

A l'étude des sels de baryte et de leurs applications se rattachent encore les recherches de M. W.-C. Newton (3) sur l'emploi du cyanure de baryum dans l'acier de cémentation. On sait depuis longtemps déjà, grâce surtout aux investigations de Bunsen (1839), Stein (1851), R. Wagner, Sanderson (1859), Caron (1860) et autres, que les composés volatils du cyanogène jouissent d'une grande puissance de cémentation, c'est-à-dire qu'il carbure le fer avec une grande énergie. Le meilleur sous ce rapport est le cyanure de baryum, parce que, moins volatil que les cyanures alcalins, il a plus d'action à une température élevée. M. Newton réduit le carbonate de baryte, dans un four en présence du charbon; il se forme de la baryte que l'azote de l'air transforme lentement en cyanure de baryum. Celui-ci peut conserver son action pendant un temps très-long; il suffit pour cela de mettre, de temps à autre, un peu de charbon de bois dans les caisses où s'opère la cémentation.

STRONTIUM

Les composés du strontium sont peu abondants dans la nature, leurs propriétés chimiques sont d'ailleurs semblables à celles des composés naturels du baryum; pour cette double raison, leur application dans la pratique est peu considérable.

Cependant on fait un assez grand usage du nitrate de strontiane dans l'artillerie et pour la composition des poudres à flamme rouge employées dans les feux d'artifice; ces applications donnent une certaine importance au dépôt de célestine découvert il y a quelques années à Krzyskowitz, dans les environs de Ratibor (4). Pris pour de la marne calcaire ou gypseuse, ces gisements ont pendant longtemps été employés comme engrais, ce qui prouve que le sul-

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCII, p. 422.
(2) *Wagner's Jahresbericht*, 1872, p. 326.
(3) *Rep. of patent. inventions*, janvier 1862, p. 54.
(4) Ce dépôt est assez considérable : l'exploitation annuelle est de 1000 quintaux.

fate de strontiane peut remplacer celui de chaux dans l'agriculture et qu'il exerce une influence aussi favorable que ce sel sur le développement des plantes.

Un essai a été fait, par M. Ungerer (1), pour utiliser dans la fabrication de la soude une propriété particulière d'un sel de strontiane. M. Ungerer emploie la strontiane caustique à la place de la baryte, que l'on a souvent proposée pour décomposer le sulfate de soude. On prépare le sulfate de soude par double décomposition de solutions concentrées de sulfate d'ammoniaque et de sel marin. L'évaporation du liquide fournit diverses cristallisations de sulfate de soude et de sel ammoniac, on dissout dans l'eau les cristaux de sulfate de soude, et on neutralise le liquide avec de la strontiane; on obtient une solution de soude caustique pure, et un précipité de sulfate de strontiane qu'il est facile de séparer du liquide et qu'on transforme en carbonate. On transforme aussi en carbonate d'ammoniaque les cristaux de sel ammoniac; pour cela on les traite soit par le carbonate de chaux, soit par la chaux, qui chasse l'ammoniaque, et l'acide carbonique.

A l'aide de la solution de ce carbonate d'ammoniaque on transforme le sulfate de strontiane en carbonate de strontiane. La réaction a lieu déjà à la température ordinaire, mais elle est plus rapide à une température modérément élevée; elle n'est pas entravée par la formation de sulfate d'ammoniaque, parce que les solutions froides des sulfates alcalins ne changent pas le carbonate de strontiane en sulfate. C'est là la différence essentielle entre les sels de strontium et les sels de baryum correspondants. Le sulfate de baryte n'est pas attaqué par les carbonates alcalins à la température ordinaire; le carbonate de baryte est changé en sulfate par les sulfates alcalins.

En calcinant, dans un fourneau à réverbère, le carbonate de strontiane avec du charbon, en présence de la vapeur d'eau, Ungerer récupère la strontiane qui sert de nouveau à décomposer du sulfate de soude; avec le sulfate d'ammoniaque, on forme du sulfate de soude à l'aide du sel marin.

Ce procédé, si l'on fait abstraction de quelques pertes de strontiane, n'exige, en fait de matières premières, que du sel marin et de la chaux. Ungerer dit en avoir obtenu de bons résultats.

CALCIUM

Les combinaisons du calcium sont, ainsi que nous l'avons déjà dit au commencement, très-répandues dans la nature et d'une application très-grande dans l'industrie. On les emploie soit à l'état naturel, soit après leur avoir fait subir quelques préparations mécaniques; pour d'autres besoins, enfin, on les transforme chimiquement.

Les usages du marbre, de la craie, de la chaux, du plâtre, etc., sont trop nombreux et trop universellement connus pour qu'il convienne d'en faire ici l'énumération détaillée; d'un autre côté, l'emploi de tous ces carbonates de calcium, dans les divers métiers, est si ancien et si perfectionné, qu'il ne faut guère s'attendre à rencontrer des modifications importantes dans le cours des dix dernières années. Ce qui ne veut pas dire pourtant que dans cette branche d'industrie on ait été moins actif et qu'on ait fait moins d'efforts vers le progrès. Celui-ci, au contraire, est bien manifeste par le bon marché des matières premières en question, et parce que leur usage, quoique déjà très-étendu, s'agrandit encore chaque jour.

La combinaison du calcium dont l'application est la plus fréquente, c'est l'oxyde de calcium, *la chaux*. La chaux est une base forte qu'en tout lieu on peut se procurer facilement et à bon marché; elle a une propriété chimique très-utile, c'est celle de former, avec les acides carbonique et sulfurique, des sels presque insolubles, ce qui permet de la précipiter et de l'isoler lorsque besoin est. Quant à son emploi pour les mortiers et pour la fabrication du chlorure de chaux, il est étudié dans un chapitre spécial de ce Rapport.

La chaux n'existe pas dans la nature à l'état libre; on l'obtient par la calcination du carbonate. Cette opération se fait dans des fours particuliers. La construction et les traitements des *fours à chaux* ont peu changé dans les dix dernières années.

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXVIII, p. 140.

Il y a deux sortes de fours à chaux : les continus et les intermittents. Ceux-ci, qu'on laisse refroidir après la cuisson, sont employés dans les endroits où les besoins de la chaux sont peu considérables; les fours continus se construisent pour la fabrication sur une grande échelle, où une commande constante est assurée.

Dans les uns et les autres, la calcination peut s'opérer de deux manières différentes. On expose le carbonate à l'action d'une flamme intense, sans la mettre en contact avec le combustible, ou bien on établit, dans le four, des couches alternantes de calcaire et de combustible, et on fait brûler celui-ci avec flamme courte ou on le rend seulement incandescent; par la chaleur ainsi développée, la couche de calcaire la plus voisine est réduite à l'état de chaux.

Au point de vue du mode de calcination, on peut distinguer quatre sortes de fours à chaux :

1° Fours intermittents à flamme longue;
2° Fours intermittents à flamme courte;
3° Fours continus à flamme longue;
4° Fours continus à flamme courte;

Les fours de la première catégorie sont généralement elliptiques à l'intérieur; ils sont souvent pourvus d'une grille, mais souvent aussi celle-ci manque.

Avec de gros moellons de calcaire on construit une voûte en ogive qui limite l'espace destiné à former le foyer, puis on achève de remplir le four avec le reste des pierres qu'on introduit par le *gueulard*. Par l'ouverture inférieure on introduit ensuite un combustible qui brûle facilement, de la broussaille, par exemple, et on y met le feu. Le four s'échauffe ainsi graduellement, et on n'a pas à craindre que les pierres qui forment la voûte se brisent et la fassent crouler.

On augmente la chaleur graduellement; la suie qui recouvre les pierres disparaît, et, lorsque celles-ci apparaissent comme une masse spongieuse chauffée à blanc, la calcination est terminée. Le volume des pierres a diminué d'un sixième.

Lorsque le four doit être chauffé au charbon, il y a une grille dans le foyer. Les fours de grandes dimensions sont pourvus inférieurement de plusieurs ouvertures par lesquelles on introduit le combustible sous autant de voûtes distinctes; le plus souvent ces orifices sont au nombre de quatre; ils ont pour but de distribuer la flamme d'une manière plus régulière.

La voûte qui forme le plafond du four est percée de plusieurs orifices pouvant se fermer au moyen de portes, et destinés à régler le tirage. Quelquefois on augmente celui-ci par l'établissement d'une cheminée. Mais, le plus souvent, on se contente de placer au centre du four une bûche volumineuse; le vide qui se fait, lorsqu'elle est brûlée, active le tirage et régularise la distribution de la flamme.

Ces fours consomment beaucoup de combustible; on pourrait y brûler de grosses pierres, mais on ne peut les introduire qu'une à une, ce qui constitue un travail très-pénible au commencement de chaque cuisson si le four n'est pas encore complétement refroidi, et, vouloir attendre ce moment, ce serait perdre un temps considérable, car ces fours, fermés de toutes parts, se refroidissent très-lentement.

Les fours intermittents à flamme courte ont intérieurement la forme d'un ellipsoïde ou d'un tronc de cône renversé. On allume d'abord sur la sole un feu de fagots, et l'on étend par dessus des couches alternantes de charbon de terre ou de houille et de calcaire jusqu'à remplir le four. Le défournement se fait par des ouvertures pratiquées au niveau de la sole.

Ces fours sont moins avantageux que les précédents en ce que la chaux y est en contact immédiat avec le combustible et la cendre, et aussi parce que, ne permettant que l'emploi de pierres de petites dimensions, ces fours donnent une chaux plus légère. Mais, d'un autre côté, les fours à courte flamme calcinent plus vite et à moins de frais, et n'exigent pas autant de combustible que les fours intermittents à flamme longue.

Les fours continus à longue flamme sont conformés intérieurement en entonnoir ou en chaudière s'évasant vers la partie supérieure. La manière de procéder pour la calcination

est la même que pour les fours précédents; seulement, lorsque la flamme parvient dans les couches supérieures, on retire par en bas une partie de la chaux qui occupe la section inférieure du four, et dont la calcination est achevée, et l'on établit de nouvelles couches de combustible et de calcaire. Près des ouvertures, par lesquelles on retire la chaux, sont ordinairement disposées des grilles; elles séparent la cendre et la poussière calcaire qui y est mêlée et ne laissent sortir du four que la chaux en morceaux volumineux.

Dans les fours intermittents, à flamme longue, la cuve est formée d'un double mur en brique réfractaire dont l'intervalle est rempli avec de la cendre, du gravat et autres matières semblables, afin de mieux conserver la chaleur. Pendant la cuisson, la partie inférieure de la cuve se remplit de chaux complétement cuite que de temps en temps on retire par les ouvertures de défournement placées très-près de la sole. A une hauteur où il y a encore de la chaux dans l'intérieur de la cuve sont disposés des foyers extérieurs où l'on brûle du bois ou de la tourbe; ils sont pourvus de grilles et de cendriers. La flamme de ces foyers pénètre dans la cuve par des ouvertures pratiquées dans sa paroi. La cuve est entièrement remplie de pierres calcaires, et son orifice supérieur est encore surmonté d'un cône également rempli de pierres. A mesure qu'on retire la chaux par en bas, ce cône se vide et est remplacé par un autre rempli de calcaire. La cuisson dure aussi longtemps que le four peut le supporter.

Lorsqu'on veut mettre le four en activité, on commence par allumer un feu de bois dans la cuve même. Sur le bois, on répand des pierres calcaires jusqu'aux ouvertures par lesquelles doit pénétrer la flamme des foyers latéraux. Lorsque le bois est consumé, le four est suffisamment chaud, on le remplit alors entièrement avec du calcaire et on fait arriver les flammes des foyers externes.

Les fours continus à grande flamme ont quelques avantages sur ceux dont la flamme est petite. La chaux, n'y étant pas en contact avec le combustible, ne peut se mélanger ni se fondre avec la cendre, ce qui nuirait à sa qualité. La chaleur, dans ces fours, peut être mieux réglée, ce qui permet de rendre la cuisson plus uniforme. Cette uniformité de la cuisson permet aussi d'employer des pierres de plus grandes dimensions, ce qui est important à un double point de vue: d'abord parce qu'on économise le temps qui serait nécessaire pour morceler les pierres, et ensuite parce que la chaux en morceaux volumineux est plus facile à conserver, car elle résiste mieux à l'action de l'air.

La cuisson de la chaux pour les besoins des raffineries est d'une grande importance, car elle doit fournir non-seulement de la chaux caustique pure, mais aussi de l'acide carbonique qui également doit être d'une grande pureté. On a voulu utiliser l'acide carbonique développé pendant la cuisson de la chaux. Pour cela les raffineries étaient obligées d'employer un très-bon combustible, car, avec les charbons légers ou la tourbe, on obtient le plus souvent un produit médiocre. Le prix de la chaux, dont la matière première coûte toujours très-peu, dépend ainsi du prix et de la qualité du combustible. Il s'agit donc de pouvoir exécuter la calcination de manière à économiser le combustible et à assurer la bonne qualité de la chaux.

Ce double but est atteint par le chauffage au gaz, qui a été indiqué par MM. H. Siemens (1) et Steinman (2). Le chauffage au gaz a en outre plusieurs autres avantages; il permet l'emploi de combustibles de tout genre, à la seule exception d'une houille dont la cuisson serait trop intense. L'absorption de la fumée est complète; 100 parties de chaux n'exigent que 25 à 40 parties de combustible, tandis que les fours à chauffage direct en consomment 60 et même 100 parties. Le chauffage au gaz n'incommode point le voisinage, et la chaux qu'il fournit est absolument pure de cendre, de scories, etc. Le gaz se développe dans des générateurs d'une construction spéciale et se rend dans la cuve du four à chaux par des ouvertures latérales.

Lorsqu'on veut mettre le four en train, on le remplit d'abord de calcaire jusqu'à demi-hauteur, et on allume un feu de fagots; pendant que ce feu brûle, on fait marcher les gazo-

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CC, p. 144.
(2) *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 327.

mètres; lorsque le gaz pénètre dans la cuve, on ferme les portes des trous de défournement que l'on tenait à demi ouvertes pour entretenir le feu des fagots; ces portes sont percées de trous qui livrent passage à l'air nécessaire à la combustion.

En traversant la chaux incandescente qui occupe la portion inférieure de la cuve, l'air s'échauffe et atteint la température du foyer, et, lorsqu'il vient se mêler aux gaz, il en active puissamment la combustion; la chaux, au contraire, qu'il a traversée, s'est refroidie à son contact. Le premier défournement a lieu, au plus tard, deux heures après l'admission du gaz dans la cuve, puis on retire la chaux à des intervalles de temps qui ne doivent être inférieurs à une heure et demie ni dépasser trois heures. Après chaque défournement on remet du calcaire dans le four.

Dans la partie supérieure de la cuve, au-dessus du tambour qui loge aussi l'ouverture appelée *gueulard*, par laquelle on charge le four, est l'embouchure du conduit d'acide carbonique. Elle communique, par l'intermédiaire d'un laveur, avec une pompe à double effet. On obtient l'acide carbonique à un état de concentration de 70 pour 100. Pour les autres détails, nous renvoyons au Mémoire cité plus haut (1).

Pour fournir de l'acide carbonique pur aux fabriques de sucre de betteraves, on a construit des fours à chaux dans lesquels on décompose de la pierre calcaire en présence de la vapeur d'eau; les fours de ce genre ont été bâtis par MM. Meschelynk et Lionnet (2), et plus tard par M. Sebor (3).

On sait que le carbonate de calcium, calciné à l'abri de l'air, n'abandonne pas son acide carbonique, et qu'il fournit des quantités différentes de ce gaz suivant qu'on le calcine dans une atmosphère d'air ou de vapeur d'eau; celle-ci favorise plus que l'air le dégagement de l'acide carbonique (ce qui tient peut-être seulement à la plus grande vitesse du jet de vapeur). On affirme que le four de Sebor fournit un gaz renfermant 95 à 96 pour 100 d'acide carbonique pur.

Depuis quelques années on emploie beaucoup, pour la cuisson de la chaux, le four circulaire de Hoffmann et Licht. Dans ce four on tire de la chaleur tout le profit possible, de sorte qu'on économise beaucoup de combustible. Ce four avait été primitivement construit pour la cuisson de la brique, pour laquelle il est en effet employé; mais il peut servir aussi pour la poterie, la chaux et le ciment.

Après le mode de la cuisson, ce qui influe le plus sur la qualité de la chaux, c'est la composition chimique du calcaire qu'on emploie. Cependant la richesse en chaux d'un calcaire brut, ne peut pas faire prédire celle qu'il contiendra après la calcination. Si l'on calcine, par exemple, un calcaire magnésien, il perd doublement de l'acide carbonique, celui du carbonate de chaux et celui du carbonate de magnésie; le produit de la calcination, dont le poids est très-réduit, peut donc contenir une quantité de chaux relativement plus grande que celle que l'on trouverait dans un calcaire non magnésien.

Le degré de pureté d'une chaux ne suffit pas d'ailleurs pour en apprécier la valeur, il faut aussi prendre en considération l'usage auquel elle doit servir. Une addition de 10 pour 100 de magnésie rend la chaux *maigre* lorsqu'on la délaye dans l'eau. Cette chaux est absolument hors d'usage pour la fabrication de la soude; elle convient mal aussi pour les mortiers aériens, parce qu'elle ne peut être mélangée qu'avec très-peu de sable; mais, en revanche, la magnésie rend la chaux meilleure pour les mortiers hydrauliques. Une chaux magnésienne ne sera donc pas dépréciée; on la destinera à usage particulier, par exemple, celui des mortiers hydrauliques. Pour ces mortiers, la chaux peut aussi utilement être mélangée de silicates qui, pour tout autre usage, lui seraient nuisibles.

De même une chaux qui renferme une quantité sensible de fer est colorée en jaune ou en gris, et ne peut plus servir pour le blanchiment des maisons; une belle chaux peut, au contraire, être employée sans inconvénient dans l'agriculture et pour les hauts-fourneaux où elle est même avantageuse.

(1) Voyez aussi *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCVIII, p. 501.
(2) *Wagner's Jahresbericht*, 1860, p. 351.
(3) *Deutsche Industrie Zeitung*, 1866, p. 448.

La chaux est d'autant plus réfractaire à la chaleur qu'elle renferme moins de silice et d'alumine. M. H. Sainte-Claire Deville a, le premier, fait des creusets avec des blocs de chaux caustique pure. Avec ces creusets on évite, d'une manière absolue, la souillure des métaux par le silicium et l'acide carbonique. On y a fondu le fer, le nickel, le cobalt, le manganèse, et on a obtenu ces métaux dans un état de pureté plus grand que dans les creusets d'argile. Mais, pour les creusets de grandes dimensions, il est difficile de trouver des morceaux de chaux assez volumieux et exempts de crevasses; aussi plusieurs grands creusets qu'on a voulu façonner se sont brisés pendant l'opération.

M. le docteur Forbes a donc réalisé un véritable progrès dans cette direction par l'invention d'un procédé qui lui permet de construire des creusets de chaux de toutes dimensions (1).

On remplit un creuset d'argile avec de la suie de lampe qu'on y tasse sous une forte pression; on découpe ensuite la partie centrale de la masse compacte, de manière à ne laisser qu'une couche de $^1/_2$ ligne d'épaisseur fortement adhérente à la paroi du creuset. On frotte cette couche avec une baguette de verre jusqu'à ce qu'elle devienne luisante. On remplit alors le creuset avec de la chaux caustique en poudre très-fine, que l'on comprime fortement, et dont on vide ensuite la partie moyenne; ou bien encore on comprime la chaux autour d'un noyau central d'un volume égal à la capacité du creuset. Cette doublure calcaire est transformée par la chaleur en un creuset solide et compact, et que la couche de suie empêche de réagir sur le creuset de grès. On peut, de la même manière, doubler des creusets de grès avec de la poudre de magnésie, d'alumine, etc.

Il est bon de rappeler que les creusets de chaux servent aussi pour fondre et affiner le platine d'après la méthode de fusion de Sainte-Claire-Deville et Debray. Toutes les impuretés du platine, telles que silicium, fer, cuivre, etc., sont transformées en combinaisons fusibles qui se fixent dans la masse poreuse du creuset.

L'infusibilité de la chaux l'a encore fait employer à un autre usage fort intéressant. La flamme produite par la combustion d'un mélange de 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène développe, comme on sait, une chaleur si intense, que le platine y fond facilement. Un cylindre de chaux caustique exposé à cette flamme est porté au rouge blanc et produit une lumière éblouissante. C'est la *lumière Drummond* ou *lumière sidérale*. Drummond l'a employée d'abord pour la transmission des signaux; depuis, cette lumière a tour à tour été vantée avec enthousiasme et laissée dans l'oubli.

On l'a trouvée impropre pour l'éclairage des villes ; même pour les phares, son application rencontre des difficultés à cause des frais considérables qu'entraîne la préparation de l'oxygène. Cependant, il résulte d'un rapport de Faraday que l'éclairage au feu Drummond est employé dans quelques phares (2). D'après ce rapport, huit flammes de gaz détonant, disposées sur un même plan horizontal, sont dardées sur un prisme de chaux à huit faces, ayant 3 pouces $^2/_8$ de diamètre et 16 pouces de longueur. Un mouvement d'horlogerie remonte le prisme d'un pouce par heure. La consommation est de 248 pieds cubes d'oxygène et 312 pieds cubes d'hydrogène dans les douze heures.

En Amérique, pendant la guerre de sécession, l'armée unioniste faisait souvent usage de l'éclairage à la chaux dans le siége de plusieurs forts. Aujourd'hui cette lumière est employée dans la lanterne magique pour reproduire les images des objets microscopiques. Le plus souvent, le cylindre de chaux est remplacé par des bâtons de magnésie calcinée (3).

Après le carbonate et l'oxyde, la combinaison du calcium la plus employée dans l'industrie, c'est le sulfate. Le sulfate de calcium se trouve dans la nature à l'état anhydre et à l'état hydraté ; le premier est désigné sous le nom d'anhydrite, le sulfate hydraté constitue le *gypse*.

$$CaSO^4 + 2H^2O$$

Entre 110 et 120 degrés, le gypse en poudre perd toute son eau. Il constitue alors le *plâtre ;*

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXIII, p. 383.
(2) *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 685.
(3) Voyez dans ce Rapport l'article : Oxygène.

celui-ci absorbe de nouveau deux molécules d'eau et se solidifie. C'est sur cette propriété que reposent la plupart de ses applications. La calcination du plâtre, en grand, se fait dans des *fours à plâtre*. On ne chauffe jamais à flamme courte, car le contact du combustible changerait les portions superficielles du gypse en sulfure de calcium. Il n'est pas besoin non plus de chauffer au rouge, comme pour la chaux; une température beaucoup plus basse suffit; si elle dépasse 240 degrés, le plâtre perd la propriété de *faire prise* avec l'eau, c'est-à-dire de transformer à son contact en une bouillie qui se prenne rapidement en une masse solide.

Cependant, d'après les travaux de M. Fr. Schott (1), la perte de cette propriété n'est que momentanée, car au bout d'un certain temps elle reparaît. Il n'existe pas de variété de plâtre qui soit longtemps imperméable à l'eau.

Lorsqu'on chauffe le gypse au-delà du point où il perd son eau d'hydratation, il se fritte et devient plus dense; dans cet état il se tasse mieux et remplit plus exactement un espace donné que le gypse non calciné. En même temps il montre aussi de la paresse à reprendre l'eau qu'il a perdue. Ces deux phénomènes sont d'autant plus prononcés qu'on l'a porté à une température plus élevée; si elle a atteint 400 à 500 degrés, on a un plâtre hydraulique.

Le plâtre hydraulique diffère du plâtre ordinaire; il absorbe l'eau en moins grande quantité, et beaucoup plus lentement, après plusieurs semaines seulement; mais, après le durcissement, il est plus compacte, plus lourd que le plâtre commun. Son aspect est aussi différent: il est translucide comme l'albâtre, et sa surface n'est pas mate, mais légèrement brillante et lisse. Si, après l'avoir fait durcir par l'eau, on le déshytrate à 150 degrés, il se change en plâtre ordinaire.

De l'expérience de Schott, il résulte qu'entre 170 et 200 degrés le plâtre se déshydrate complétement; la température à laquelle le plâtre cesse de faire prise avec l'eau est située, d'après le même chimiste, à 300 degrés; d'après Reidler (2), cette température serait de 200 à 240 degrés. D'après ce qui précède, on peut distinguer cinq états différents de sulfate de calcium :

1° Plâtre hydraté et cristallisé renfermant (comme le gypse naturel) 20.90 pour 100 d'eau d'hydratation;

2° Plâtre déshydraté aux trois quarts avec 4.27 pour 100 d'eau. Il fait rapidement prise avec l'eau; il est surtout employé par les mouleurs;

3° L'anhydrite qui absorbe l'eau lentement et pendant un temps très-long, mais qui n'est pas hydraulique;

4° Plâtre ou anhydrite calciné entre 400 et 500 degrés; il absorbe lentement l'eau et durcit hydrauliquement (3);

Ce plâtre hydraulique, qui est employé principalement à la confection des ciments, est aussi d'un très-bon usage pour faire le stuc ainsi que pour façonner divers petits objets; les mouleurs également se trouveraient bien de son emploi.

On peut ralentir artificiellement le durcissement du plâtre ordinaire, ce qui n'est pas sans importance quand on songe que souvent on n'a qu'une minute pour former la pâte et s'en servir. M. C. Puscher, à Nuremberg (4), a fait disparaître cet inconvénient en ajoutant à la poudre de plâtre 2 à 4 pour 100 de racine de guimauve, mélangeant intimement et pétrissant avec 40 pour 100 d'eau. A cause de la grande quantité de colle végétale (50 pour 100) que renferme cette racine, on obtient une masse semblable à de l'argile grasse qui ne commence à durcir qu'une heure après sa préparation, et qui, après la dessiccation, est d'une solidité et d'une dureté telle qu'elle peut être limée, taillée et travaillée au tour. Grâce à ces propriétés, elle se prête à des usages très-divers.

On peut l'employer pour les moulages, pour faire du mastic, on peut aussi en faire divers objets comme des manches à couteau, des dominos, des tabatières, des boîtes, etc.

---

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCII, p. 52 et 355.
(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXX, p. 471.
(3) *Comptes-rendus*, t. LXXIX, p. 231.
(4) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXLI, p. 344.

En mélangeant le plâtre avec 8 pour 100 de racine de guimauve, on le fait durcir encore plus lentement, et en même temps on le rend plus résistant. Ce plâtre peut être étiré sur des plaques de verre en plateaux très-minces qui en durcissant n'éclatent jamais, qu'on peut facilement détacher du verre et qu'on peut polir par le frottement; on peut les teindre et les rendre imperméables en les imprégnant de vernis d'huile de lin. De tels plateaux peuvent être utiles dans mille circonstances.

Le durcissement du plâtre peut être aussi accéléré. Parmi les sels qui produisent cet effet, il faut citer en première ligne le sulfate de potassium. C'est une expérience déjà ancienne et bien connue que les solutions de divers sels, et surtout des sels alcalins, se combinent bien avec le gypse. Lorsqu'on délaaye dans l'eau un mélange à parties égales de spath gypseux et de sulfate de potasse neutre, la masse durcit plus vite que le plâtre obtenu par la calcination ordinaire du gypse.

D'après les expériences de M. Schott (1), le plâtre, mélangé avec son poids de sulfate de potasse, et délayé dans une quantité d'eau d'un poids un peu inférieur au sien, durcit si rapidement qu'il ne peut pas s'écouler du vase qui le contient.

Le durcissement est encore instantané si l'on délaye le plâtre dans une solution à froid saturée de sulfate de potasse. La solidification est un peu plus lente si l'on délaye le mélange précédent dans 3, 4, 5 ou 6 parties d'eau; mais elle est toujours plus rapide que pour le plâtre pur. Les moulages faits avec ce plâtre n'ont pas l'aspect crayeux du plâtre ordinaire, mais présentent une teinte gris-perle et un brillant de satin. D'après Schott, il se formerait un sulfate double de calcium et de potassium; L. Gemlin avait déjà présumé cette réaction. Une solution de sulfate de soude n'agit pas sur le plâtre.

Le plâtre de Puscher ni celui au sulfate de potassium ne paraissent pas être très-employés par les mouleurs des œuvres d'art.

On s'est beaucoup préoccupé de trouver le moyen de donner aux moulages une résistance suffisante qui leur permette de supporter le nettoyage avec des chiffons humides. On a imaginé divers enduits. Le plus fréquemment employé consiste à appliquer avec un pinceau une couche d'acide stéarique fondu, et à exposer ensuite l'objet, dans un espace clos, à la température de fusion de cet acide, afin qu'il pénètre dans la masse d'une manière uniforme. Tout dépend, dans ce cas, du règlement exact de la température; si elle est trop basse, on n'obtient pas l'effet désiré; si la chaleur est trop élevée, les plâtres deviennent jaunes ou bruns. De plus, cet enduit exige une dépense considérable d'acide stéarique.

M. Wiederhold (2) fait opérer d'une manière plus simple et plus économique. On fait une solution de 1 ou 2 parties d'acide stéarique dans 10 parties d'éther de pétrole, et l'on y plonge les objets. Après l'évaporation du pétrole, on les frotte légèrement, ce qui leur donne un ton brillant. On a proposé aussi d'employer dans ce but une solution de cire dans du sulfure de carbone.

Nous passerons sous silence le borax, l'alun, la colle, le verre soluble et d'autres substances encore dont on a voulu également se servir, mais dont aucune n'a été adoptée; nous mentionnerons seulement encore un procédé du sculpteur Knaur (3) et du professeur W. Knop, à Leipsig.

Le principe de ce procédé consiste dans l'emploi d'un mélange de verre soluble potassique avec une substance albumineuse; celle-ci forme avec la chaux une pâte qui acquiert une grande dureté que vient encore augmenter le verre soluble. On ne pourrait pas employer ce dernier seul, parce qu'à son contact le plâtre se caille, en quelque sorte, et ne se laisse pas pénétrer par le liquide. Le sulfate de potasse, employé seul, présente cet autre inconvénient que la plus grande partie s'en évapore avant que les objets soient devenus secs. Le mélange de MM. Knaur et Knop se prépare de la manière suivante :

On verse dans un verre une quantité arbitraire de lait caillé et écrémé qu'on a préalable-

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCVI, p. 357.
(2) *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 360.
(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXVII, p. 486.

ment agité pendant quelque temps ; on verse ensuite dans ce lait une solution de potasse caustique, au cinquième, qu'on laisse tomber par gouttes pendant qu'on agite fortement le contenu du verre ou qu'on le remue avec un pinceau ; on ne s'arrête que lorsque, toute la caséine s'étant dissoute, le liquide incolore ne présente plus de flocons ; quand ce moment est atteint, on mélange le liquide avec le quart de son volume de verre soluble. On ne doit préparer ce mélange qu'au moment même de s'en servir. A l'aide d'une brosse dure on l'applique rapidement sur les objets en commençent par les parties supérieures. On laisse sécher pendant un ou plusieurs jours, et l'on répète l'opération un certain nombre de fois jusqu'à ce que les surfaces aient pris l'aspect convenable. Le liquide restant se gâte aussitôt et doit être jeté.

Souvent il se forme, sur les objets, immédiatement après l'application de ce mélange, des taches noires dues à la réaction du fer contenu dans le plâtre sur le sulfure de potassium formé par l'action de la potasse sur la caséine du lait, mais ces taches disparaissent d'elles-mêmes pendant la dessiccation.

Si l'on a appliqué le liquide en trop grande quantité, ou s'il a été mal préparé, on peut l'enlever en repassant les plâtres avec une éponge imbibée d'eau de chaux ; au contact de la chaux, le liquide employé se coagule et peut être entraîné par l'eau. On peut alors recommencer l'opération.

Les objets traités par le mélange de MM. Knaur et Knop deviennent moins poreux, et on peut laver sans incouvénient.

On n'arriverait à aucun résultat, si l'on voulait ajouter cette liqueur au plâtre avant le moulage, pendant qu'on le pétrit dans l'eau.

D'après M. Landrin (1), on obtient un très-beau stuc en mélangeant le plâtre avec de l'eau renfermant une quantité d'acide sulfurique suffisante pour saturer le carbonate de chaux que le plâtre contient toujours.

Les fabricants de papier emploient beaucoup, comme matière de remplissage, un sulfate de chaux artificiel désigné en Angleterre sous le nom de *pearl hardening* et en Allemagne sous celui d'*annaline*. On le prépare en traitant, par l'acide sulfurique étendu, une solution étendue de chlorure de calcium, celui-ci étant pris tel qu'on l'obtient, comme produit accessoire, dans la fabrication de la soude. M. G. Lunge (2) a publié une description détaillée du procédé de préparation.

Dans les brasseries on emploie souvent du *sulfite* de chaux ; il permet de mieux conserver la bière qui, malgré une fabrication rationnelle, est souvent sujette à devenir acide. Ce corps est quelquefois désigné sous le nom de *bisulfite de chaux*, et il se présente dans le commerce sous forme d'un liquide très-acide, ayant une forte odeur d'acide sulfureux et une densité de 1.06. On le prépare en dirigeant de l'acide sulfureux dans l'eau contenant en suspension du carbonate de chaux, jusqu'à ce que la dissolution soit complète.

Pour l'employer, dit M. Criessmayer (3), on remplit d'abord de bière la moitié du tonneau, puis on y verse la préparation dans la proportion de 0.001 de la capacité entière du tonneau.

Cette liqueur n'est pas employée seulement comme moyen de conservation pour la bière encore saine, mais aussi lorsque celle-ci a commencé déjà à s'aigrir ; dans ce cas, si le bisulfite de chaux ne détruit pas l'acide, il empêche du moins que sa quantité augmente.

L'usage du phosphate de chaux est connu. L'agriculture européenne, on peut dire celle de toutes les parties du monde, recherche avec avidité des mines de phosphorite, d'ostéolithe, de guano, pour rendre aux champs épuisés l'agent le plus puissant de la nutrition des plantes, l'acide phosphorique. Nous renvoyons pour les détails sur les phosphates de chaux à un chapitre spécial de ce Rapport qui traite de la fabrication des engrais artificiels.

---

(1) *Comptes-rendus*, t. LXXIX, p. 231.
(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXIX, p. 391.
(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCV, p. 77.

MAGNÉSIUM

Le magnésium se prépare en grand dans l'industrie, qui, dans de nombreuses circonstances, tire profit de sa flamme éclatante. Il diffère en cela des trois métaux alcalino-terreux, le baryum, le strontium et le calcium, qui sont impropres à tout usage à cause de la difficulté de leur préparation, de la facilité avec laquelle ils s'oxydent à l'air, et de leur propriété de décomposer l'eau instantanément.

Les composés du magnésium existent dans la nature en quantité inépuisable. Pour préparer le métal on emploie surtout les combinaisons chlorées.

Davy, ayant, en 1808, isolé les métaux alcalins et alcalino-terreux par le courant électrique, voulut aussi par le même moyen obtenir le magnésium. Il n'y réussit pas; car il cherchait à préparer d'abord l'amalgame de ce métal, et le magnésium ne se combine pas avec le mercure à la température ordinaire. Plus tard, Buff et Liebig sont parvenus à préparer le magnésium en suivant la méthode de Wöhler pour la préparation de l'aluminium, c'est-à-dire en décomposant le chlorure de magnésium par le potassium. Après eux, Bunsen sépara le magnésium du chlorure fondu par voie de l'électrolyse. Enfin, lorsque Deville eut préparé de grandes quantités d'aluminium en en décomposant le chlorure par le sodium, Caron appliqua le même procédé à la préparation du magnésium, qui encore aujourd'hui s'obtient d'après ce principe.

Dans le cours de ces dernières années, de nombreuses méthodes ont été proposées pour la préparation de ce métal; nous allons en citer les principales.

Deville et Caron (1) ont procédé de la manière suivante : on mélangea 6 poids de chlorure de magnésium avec 4.8 poids de spath fluor qui servait de moyen de fusion, et on le décomposa par 2.3 poids de sodium en chauffant au rouge dans un creuset. Lorsque la réaction est terminée, on remue la masse fondue jusqu'à ce que tous les globules métalliques se soient réunis, et, après le refroidissement, on sépare le métal de la scorie.

Le chlorure de magnésium anhydre s'obtient, d'après Bunsen, en évaporant une solution de chlorure de magnésium et de sel ammoniac et en fondant le résidu. Le métal ainsi préparé contient encore du silicium, de l'aluminium, une combinaison d'azote et de magnésium, etc. Pour l'obtenir parfaitement pur, il est nécessaire de distiller.

Pour éviter l'opération peu commode de la préparation du chlorure de magnésium anhydre, Wöhler (2) a conseillé d'employer le chlorure double de magnésium et de sodium que l'on obtient facilement en évaporant le mélange des solutions des deux sels et en fondant le résidu. M. Sonstadt (3) modifia ce procédé en remplaçant le chlorure double de magnésium et de sodium par celui de magnésium et de potassium.

D'après M. Hoyer (4), on dissout 42 poids de magnésie blanche dans l'acide chlorhydrique, on y ajoute 74.6 poids de chlorure de potassium, on évapore à siccité et on fait fondre le résidu. On mélange celui-ci avec 23 parties de sodium, on porte le tout dans un creuset que l'on ferme hermétiquement, et on chauffe au rouge sombre jusqu'à ce que la réaction se manifeste; à ce moment on retire du feu, on laisse refroidir et on sépare le métal mécaniquement et au moyen de l'eau. Le magnésium se trouve ainsi à l'état brut, il faut le purifier par la distillation.

M. Hoyer a décrit un appareil servant à cet effet. Il se compose essentiellement de deux creusets disposés l'un au-dessus de l'autre et communiquant entre eux au moyen d'un tube qui, dans le creuset supérieur, atteint presque le couvercle. Lorsque ce creuset supérieur est rempli de magnésium brut, on commence par chasser l'air de l'appareil au moyen du gaz hydrogène, on chauffe ensuite le creuset supérieur à une température très-voisine du rouge blanc. La vapeur du magnésium volatilisé, en traversant le tube de communication, des-

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. CI, p. 359 et 632.
(2) *Annales de chimie et de physique*, t. CI, p. 362.
(3) *Dinglers Polytechnisches Journal*, t. CLXX, p. 115.
(4) *Wagner's Jahresbericht*, 1866.

cend dans le récipient inférieur, qui est froid, et s'y condense en un liquide qui bientôt se solidifie.

M. Tissier (1) emploie pour la préparation du magnésium le fluorure double de magnésium et de sodium, qu'il décompose par le sodium. Ce procédé est analogue à celui par lequel on extrait l'aluminium de la caryolithe ($Al^2Fl^6.6NaFl$).

La chaux, en réagissant sur le fluorure de sodium, donne de la soude et du fluorure de calcium insoluble; avec la magnésie la réaction est différente, on peut l'exprimer par l'équation suivante :

$$Mg(HO)^2 + 3NaFl = 2NaHO + MgFl^2NaFl$$

De même que pour la caryolithe, on décompose ce fluorure double par le sodium. Par cette manière de procéder, la fabrication du magnésium se relie bien à celle de l'aluminium.

M. E. Reichardt (2) veut, dans le procédé Sonstadt, remplacer le chlorure double artificiel par le minerai de Stassfurt, la carnallite employée à l'état fondu (la formule de la carnallite est $MgCl^2.KCl + CH^2O$). Mais il faut qu'elle ne soit pas mélangée de kieserite ($MgSO^4HO$) qui pourrait occasionner des détonations et même des explosions.

M. Schwartz (3) indique un autre minerai de Stassfurt pour préparer le magnésium, la tachydrite, $CaCl^2.2MgCl^2 + NHO^2$.

M. Petitjean (4) propose le sulfure de magnésium, qu'on obtient, d'après Frémy, en traitant la magnésie par la vapeur de sulfure de carbone; sur le sulfure de magnésium on fait agir un carbure d'hydrogène ou bien on le fait fondre avec du fer.

M. Marquart rapporte que, dans la fabrication du laiton, il est quelquefois arrivé qu'au lieu de la calamine, on a par erreur employé la dolomie, et que néanmoins on obtint du laiton, qui, dans ce cas, était un alliage de cuivre et de magnésium. Il en conclut qu'on pourrait préparer le magnésium en distillant la magnésite ou la dolomie avec du charbon dans les appareils qui servent à la distillation du zinc.

Le magnésium, quelle que soit la méthode de préparation par laquelle il a été obtenu, est un métal d'une blancheur presque argentine, brillant et d'un poids spécifique de 1.7. Il fond au rouge en une liqueur pâteuse; à une température plus élevée, et voisine de celle de l'ébullition du zinc, il se volatilise comme ce dernier métal. Il est d'une dureté moyenne; il est malléable, mais sa ductilité n'est guère plus grande que celle du zinc. Sa faible tenacité ne permet pas de l'étirer en fils par le procédé ordinaire. Pour obtenir du fil de magnésium, on le soumet, dans un cylindre creux en acier, à une forte pression à l'aide de laquelle on le chasse à travers des ouvertures étroites. Le magnésium jouit d'une grande inaltérabilité. A l'air humide, il ne s'oxyde que lentement et seulement dans une couche superficielle très-mince. Chauffé, au contraire, au-dessus de son point de fusion, il brûle avec une flamme très-éclairante, — c'est là sa propriété la plus importante, et se change en magnésie, comme le zinc en brûlant se transforme en oxyde blanc. Le magnésium se conserve sans altération dans l'eau pure ou alcaline, une eau acide le dissout avec un vif dégagement d'hydrogène. Il s'allie à différents métaux.

C'est principalement à cause de sa flamme qu'on a cherché à développer la métallurgie du magnésium. Cependant les expériences qu'on avait fondées sur ce puissant moyen d'éclairage ne se sont pas tout à fait réalisées dans les essais qu'on a faits dans le cours de ces dernières années; l'obstacle vient surtout des frais considérables qu'entraîne la fabrication du métal. Mais le sodium s'obtenant aujourd'hui à un prix moins élevé, on peut s'attendre à voir diminuer aussi celui du magnésium, ce qui est fort à désirer, car ce métal possède des propriétés précieuses dont on peut tirer le plus grand profit.

D'après les mesures de Bunsen et Roscoe (5), un fil de magnésium de 297 millimètres de diamètre projette autant de lumière que 74 bougies dont 5 pèsent 1 livre. Pour faire durer

(1) *Comptes-rendus*, t. LVI, p. 848.
(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXVI, p. 141.
(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXIX, p. 442.
(4) *Wagner's Jakresbericht*, 1865, p. 2.
(5) *Annales de Poggendorff*, t. CVIII, p. 261.

cette lumière pendant une minute, il faut une longueur de fil de 987 millimètres dont le poids est de 0gr.1204.

Pour produire pendant dix heures une lumière de 74 bougies, il ne faudrait donc que 72gr.24. Les mêmes nombres ont été obtenus par M. Hoyer (1), qui a constaté en outre qu'en brûlant dans une atmosphère d'oxygène, la lumière du magnésium équivaut à celle de 120 bougies.

L'énergie chimique de la flamme du magnésium n'est pas moindre que son action optique. Du chlorure d'argent sec, frappé par sa lumière, devient en peu d'instants d'un bleu foncé; un mélange de chlore et d'hydrogène fait explosion instantanément.

Le spectre de la lumière du magnésium est extrêmement riche en rayons violets et ultra-violets, qui émanent en partie de la vapeur lumineuse du métal, et en partie de la magnésie formée par la combustion et portée à l'incandescence.

Les effets chimiques du spectre de la lumière magnésienne ont été, dès 1859, mesurés par Bunsen et Roscoe (2) et comparés avec ceux du soleil. Dès cette époque ces chimistes conseillèrent l'emploi de cette lumière dans la photographie. Ils montrèrent qu'un disque formé par des fils de magnésium en combustion, et de dimensions telles que, vu d'un certain point du niveau de la mer, sa grandeur apparente serait celle du soleil, qu'un tel disque produirait sur ce point la même action chimique que celle qu'exerce le soleil lorsque, dans un ciel sans nuages, il s'élève à 9°.53′ au-dessus de l'horizon. Les deux savants ont trouvé que pour l'éclat optique, c'est-à-dire appréciable par l'œil, le soleil, à une distance zénithale de 67°.22′, l'emporte 522,7 fois sur le magnésium, mais que pour la force chimique celle du soleil n'est que de 36.6 fois plus grande. Ces nombres démontrent la grande utilité que la lumière magnésienne pourrait avoir pour la photographie.

M. Brothers (3), photographe à Manchester, a trouvé que l'action photographique de la lumière du magnésium est rigoureusement proportionnelle au poids du métal brûlé. Le temps nécessaire pour fixer un objet dépend ainsi de l'épaisseur et du nombre de fils en combustion. On peut raccourcir ce temps de moitié en brûlant par seconde un poids double de fil.

Sous certains rapports, l'éclairage au magnésium rend de véritables services. Nous avons déjà dit quelle était son intensité optique. Ajoutons que son spectre renferme toutes les couleurs, ce qui fait que les objets éclairés peuvent être vus avec toutes leurs couleurs naturelles. Celles-ci sont, en réalité, légèrement modifiées par un excès de rayons lumineux qui se produit à l'extrémité violette du spectre où la réfraction est la plus grande, et qui a pour effet de donner à la lumière une faible teinte bleue; mais cette légère coloration ne présente aucun inconvénient. Son influence se réduit à faire paraître le jaune un peu plus clair, le bleu et le vert un peu plus foncés, et le rouge tirant un peu sur le violet. Ces changements sont moins sensibles que ceux que produit la lumière du gaz et des bougies. La lumière du magnésium a encore cet avantage que, proportionnellement à son pouvoir éclairant, elle produit très-peu de chaleur. Sous ce rapport, le gaz est déjà supérieur à la bougie, car il ne donne que la moitié de chaleur dans un éclairage de même intensité. Mais le magnésium est de beaucoup supérieur au gaz, vu que pour une lumière également intense il produit une chaleur 265 fois moindre.

Quant aux produits de la combustion, le magnésium a également un avantage sur le gaz et les bougies en ce qu'il ne produit ni vapeur d'eau ni acide carbonique, et que par suite il ne corrompt pas l'air d'une manière sensible, ce qui mérite surtout considération pour les cas d'une ventilation insuffisante. Cependant, si le magnésium, en brûlant, ne donne naissance ni à de la vapeur d'eau ni à de l'acide carbonique, il produit, il ne faut pas se le dissimuler, une grande quantité d'oxyde qui, sous forme d'uue poussière extrêmement fine, se répand dans l'air et le rend promptement irrespirable.

---

(1) *Wagner's Jahresbericht*, 1866.

(2) Comparer le Mémoire cité précédemment.

(3) *Wagner's Jahresbericht*, 1866.

Néanmoins le principal obstacle qui s'oppose à l'emploi du magnésium, comme moyen d'éclairage, ne réside que dans son prix élevé.

Il existe un devis comparatif du prix de revient de l'éclairage au magnésium, à la bougie et au gaz, par M. Frankland (1) ; nous en extrayons les détails suivants : un fil de magnésium dont la lumière équivaut à celle de 74 bougies (dont 5 pèsent 1 livre) se consume, en une seconde, dans une longueur de 3 pieds, ce qui fait pendant dix heures 1,800 pieds ou, en poids, 2 onces $^1/_2$. Dans le même temps 74 bougies brûlent 20 livres de stéarine. Pour produire la même lumière avec du gaz, il faut consommer 404 pieds cubes de gaz ayant un pouvoir éclairant égal à celui de 12 bougies. Le prix de l'once de fil de magnésium était en 1866 de 26 fr. environ.

En admettant 5 fr. 50 les 1,000 pieds cubes, comme prix moyen du gaz, et 1 fr. 25 comme celui de la livre de bougie, les dépenses, pour un éclairage de même intensité, sont :

2 onces $^1/_2$ de magnésium.....	65 fr.	60 c.
20 livres de bougies.....	25	»
404 pieds cubes de gaz de houille.....	2	15

Ces nombres sont très-défavorables pour le magnésium. Frankland les fait en outre accompagner de cette remarque que la fabrication des bougies et celle du gaz sont aujourd'hui perfectionnées par une longue expérience, tandis que la question d'une préparation économique du magnésium n'est pas encore résolue. Cela est vrai, car jusqu'à présent son prix est encore très-élevé. Dans le *commerce* le fil de magnésium se vend 2 fr. 45 c. le gramme, et environ 487 francs le kilogramme. De sorte que dans le calcul de Frankland ci-dessus, les 2 onces $^1/_2$ de magnésium (c'est-à-dire l'équivalent de 20 livres de bougies ou de 404 pieds cubes de gaz) doivent être évaluées à 46 fr. 25 c.

Quant à la fabrication du sodium du prix duquel dépend celui du magnésium, Frankland la compare à celle du phosphore, et il suppose que la consommation augmentant, le sodium pourra s'obtenir au même prix que le phosphore, c'est-à-dire à 3 fr. 40 la livre, tandis qu'actuellement il se vend 12 fr. 50. En admettant ce prix du sodium, et en tenant compte des frais de la main-d'œuvre du combustible, etc., Frankland trouve que le magnésium reviendrait à 2 fr. 50 c. l'once. Même à ces conditions il serait encore trois fois plus cher que le gaz.

Il en serait tout autrement si l'on préparait le magnésium, sans l'emploi du sodium, mais en l'isolant du minerai au moyen du charbon de bois, comme on le fait pour le zinc. La grande analogie des deux métaux montre que ce n'est pas là une chose impossible. Alors l'éclairage au magnésium ne coûterait pas le quart du prix du gaz, et son adoption produirait une révolution analogue à celle qu'a provoquée le gaz lorsqu'il remplaça l'huile et la bougie.

Deux fabriques seulement préparent le magnésium en grand, ce sont celle de l'American Magnesium Company, à Boston, et celle de la Magnesium metal Company, à Manchester, dirigée par M. Mellor. La fabrique anglaise produit annuellement environ 45 quintaux de magnésium ; la fabrique américaine en fournit environ 30 quintaux. La première eut une commande considérable, pour l'armée anglaise, à l'époque où celle-ci fit la guerre au roi Théodore d'Abyssinie ; le magnésium reçut alors une application considérable pour la lumière des signaux.

Le magnésium s'allume facilement au moyen de la flamme d'une bougie. La combustion pourrait s'interrompre par la chute de la partie brûlée, c'est pourquoi il faut régulièrement remonter le fil métallique pour en faire pénétrer dans la flamme l'extrémité encore intacte. La combustion d'un fil de magnésium est la plus active lorsque celui-ci est incliné en bas d'un angle de 45 degrés.

Une lampe, d'une construction spéciale, permet de donner à la flamme du magnésium la plus grande continuité et le plus grand éclat possibles. Cette lampe, d'une forme très-rationnelle, se fabrique dans les ateliers de l'American Magnesium Company (2).

---

(1) *Wagner's Jahresbericht*, 1866.

(2) *Polytechnisches Centralblatt*, 1867, p. 738.

Les fils de magnésium sont enroulés sur des bobines placées dans la partie supérieure de l'appareil.

Un mécanisme, disposé dans la partie inférieure, les déroule et les fait passer entre deux cylindres animés d'un mouvement de rotation uniforme, qui les fait émerger d'une manière régulière hors de l'orifice de la lampe où ils s'enflamment. Par intervalles, des couteaux excentriques coupent la cendre qui s'amasse dans le bas de l'appareil. Une petite cheminée établit le tirage de telle sorte que le courant d'air traverse la flamme, ce qui a pour effet d'emporter une grande partie des produits de la combustion et de rendre la lumière beaucoup plus intense.

Cette lampe peut être surtout d'une grande utilité pour la transmission des signaux maritimes. Dans des expériences faites en pleine mer, à bord de deux navires éloignés l'un de l'autre, les signaux produits au moyen de cette lampe ont pu être distingués très-nettement à une distance de 8 lieues anglaises.....

M. Larkin (1) a construit et fait breveter une lampe de ce genre basée sur un principe différent. Dans cet appareil, le magnésium n'est pas brûlé en bâtons ou en fil, mais en poudre, de sorte qu'un mécanisme intérieur n'y est pas nécessaire. La poudre métallique est renfermée dans un réservoir dont le fond est percé d'une petite ouverture. La poudre s'échappe par cet orifice comme dans une clepsydre. Elle est mélangée, diluée en quelque sorte, avec du sable, dans le but de permettre de donner à l'ouverture un plus grand diamètre et d'assurer l'écoulement continu de la poudre. Du réservoir, le mélange tombe dans un tube par l'extrémité supérieure duquel pénètre un courant de gaz d'éclairage. A l'extrémité inférieure du tube, le mélange s'allume. La flamme est extrêmement brillante. Le sable qui reste après la combustion tombe dans un vase placé au-dessous, et la fumée s'échappe par un tube spécial formant cheminée.

Sous le nom de *lumière de Chatam*, on emploie avec avantage en Angleterre, pour la télégraphie et les signaux, une source lumineuse formée par une flamme d'esprit de vin dans laquelle, au moyen d'un soufflet, on insuffle de la poudre de magnésium ou d'autres substances riches en carbone. Pour des distances peu considérables, il suffit, pour la transmission des signaux, d'employer de la poussière de charbon. Pour des distances de 3 à 6 milles anglaises, on emploie de la résine pulvérisée, et, pour une portée plus grande encore, un mélange de poudre de magnésium et de résine (2).

Au lieu de magnésium pur, on a aussi employé, dans des buts d'éclairage, des alliages de ce métal. La préparation de ces alliages n'est pas facile, car, à la température à laquelle il fond, le magnésium peut s'enflammer. D'après M. W. White (3), la meilleure manière de procéder dans ce cas, c'est de fondre d'abord l'autre métal et d'y plonger ensuite rapidement le magnésium avec une pince. Un alliage de plomb et de magnésium brûle avec une belle lumière. Celle des alliages de magnésium et de zinc est plus vive encore. Les alliages avec 5, 10, 15, 20 pour 100 de zinc peuvent être formés en fils, mais ils produisent de la fumée et éclairent moins bien que le magnésium pur. Les alliages au zinc conviennent surtout pour les feux d'artifice. Ajoutés aux raquettes à l'état de poudre, ils produisent une brillante lumière ; sous forme de fils, ils forment par eux-mêmes des moyens de feux d'artifice d'un grand effet.

Si les alliages du magnésium avec les métaux qui colorent la flamme la coloraient également, les matières à feu d'artifice en seraient beaucoup plus recherchées. Malheureusement il n'en est pas ainsi, du moins pour celui de ces métaux qu'il serait le plus facile d'employer à cet usage, le thallium. D'après M. J. Mellor (4), le thallium s'allie avec le magnésium dans toute proportion. Ces alliages sont très-stables et se laissent façonner en fil et en rubans. Les alliages avec 5, 10, 15, 20, 25 pour 100 de thallium brûlent d'une manière continue et avec clarté. Mais la lumière intense du magnésium masque complétement la flamme verte de

(1) *Wagners Jahresbericht*, 1866, p. 695.
(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXVIII, p. 436.
(3) *Wagner's Jahresbericht*, 1866.
(4) *Chemical News*, 1867, p. 244.

l'autre métal. La flamme d'un alliage avec 50 pour 100 de thallium ne présente pas encore de coloration verte sensible.

Il est encore quelques autres propriétés du magnésium dont on a fait des applications. D'après M. J. Roussin (1), son pouvoir de précipiter les métaux des solutions acidulées de leurs sels ne se borne pas au platine, à l'or, à l'étain et aux métaux du groupe du plomb ; elle s'étend aussi au fer (sels ferreux et ferriques), au zinc, au cobalt et au nickel qui sont également séparés à l'état métallique, avec dégagement d'hydrogène. Cela a fait présumer que si dans la pile galvanique le zinc était remplacé par le magnésium, on en tirerait une très-grande force électro-motrice. Ces prévisions se sont complétement réalisées. Mais ici encore nous retrouvons le prix élevé du magnésium qui s'oppose à l'emploi de cet excellent agent électrique. Cette application se trouve ainsi réservée pour l'avenir.

Dans des opérations d'analyse chimique, on a également remplacé le zinc par le magnésium. M. Roussin (2) le fait employer pour rechercher les métaux vénéneux dans les analyses toxicologiques. L'arsenic et l'antimoine ne sont pas précipités de leurs solutions salines par le magnésium. Ils se combinent avec l'hydrogène naissant et s'échappent à l'état d'arséniure ou d'antimoniure d'hydrogène.

Le ruban de magnésium du commerce, en brûlant seul dans l'appareil de Marsh, ne produit pas de taches, comme il en produirait s'il renfermait du silicium, car le siliçure d'hydrogène forme, au rouge sombre, un dépôt brun. Celui-ci est d'ailleurs facile à distinguer des taches d'arsenic et d'antimoine, car il ne disparaît pas, comme celles-ci, au contact de l'acide nitrique et de l'eau régale.

Hartley (3), Commaille (4), Bœttger (5) emploient également le magnésium comme moyen de réduction. Pour le premier, c'est un réactif très-sensible de l'acide nitrique et des nitrates, et par suite très-propre à découvrir la présence de ces corps dans l'eau. L'eau étant légèrement acidulée, on y introduit une petite pile formée d'un ruban de magnésium et d'une bande de feuille de platine, sans immerger leur point de soudure ; si l'eau contient de l'acide nitrique, celui-ci est transformé en acide azoteux que l'on reconnaît à la coloration qu'elle produit sur un papier ozonisé qu'on plonge dans le liquide. La réaction était encore très-sensible dans une liqueur avec $^1/_{55000}$ de nitrate.

M. Scheibler (6) conseille, pour faire l'analyse des sels d'or et de platine, de les dissoudre ou de les suspendre dans l'eau, dans laquelle on plonge ensuite un bâton de magnésium. Il se dégagera de l'hydrogène et l'or ou le platine se sépareront à l'état métallique.

La principale application du magnésium comme source lumineuse a éprouvé une réduction considérable par l'emploi de la magnésie dans l'éclairage au gaz oxhydrique. La magnésie devient une source de lumière puissante lorsqu'on la porte à une température très-élevée, comme celle de la flamme oxhydrique. Cette lumière ne diffère pas de celle du magnésium, qu'on peut expliquer par la haute température à laquelle se trouve l'oxyde qui prend naissance pendant la combustion.

Dès 1865, M. Troost (7), faisait prévoir qu'on obtiendrait une lumière très-brillante en chauffant fortement de l'oxyde de magnésium en petite quantité, mais sous un très-grand volume.

D'après M. Calevaris (8), à Gênes, on obtient cet oxyde à l'état spongieux, en exposant un morceau de chlorure de magnésium à la flamme du gaz détonant. Les effets lumineux que produit l'oxyde ainsi obtenu peuvent aussi s'obtenir avec des prismes exprimés du carbonate de

---

(1) *Zeitschrift für Chemie*, 1866, p. 576.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, 1866, p. 576.
(3) *Chemical News*, 1866, p. 73.
(4) *Comptes-rendus*, t. LXIII, p. 556.
(5) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCVII, p. 289.
(6) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, Berlin, 1869.
(7) *Annales de Poggendorff*, t. CXXV, p. 644.
(8) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXVII, p. 129.

magnésium. M. Calevaris, cependant, préfère le chlorure de magnésium, qui donne une très-belle lumière avec le gaz d'éclairage ordinaire mélangé de 10 pour 100 d'oxygène.

L'emploi de la magnésie pour l'éclairage oxhydrique a reçu un grand appui des travaux de M. Caron (1). Celui-ci attire l'attention sur la nécessité qu'il y a à ce que la magnésie soit aussi pure que possible. Ainsi, lorsqu'on se sert du carbonate de magnésie d'Eubée, qui se distingue par une consistance très-compacte et une grande dureté, il est indispensable d'en choisir les fragments les plus blancs et les moins souillés par la serpentine et la silice, sans quoi on perdrait les deux tiers et même les quatre cinquièmes de l'intensité qu'aurait la lumière si la magnésie était pure. Cette diminution de l'éclat lumineux provient de la silice et non des oxydes de fer et de manganèse que le minerai renferme. On constate la même influence de la silice sur tous les autres corps qui brûlent avec une flamme blanche. La chaux en faible quantité n'a pas d'inconvénient; elle donne à la flamme une légère teinte rose-violet, qui souvent est très-favorable aux étoffes de soie, dont il augmente le feu des couleurs.

Pour préparer la magnésie pure, qui sert aussi à la confection de creusets et de briques réfractaires, M. Caron procède de la manière suivante : On commence par chauffer la magnésie (celle d'Eubée), jusqu'à ce que la chaleur en chasse l'acide carbonique. La masse devient très-tendre et se pulvérise facilement; on peut alors aisément en séparer la serpentine et la silice en tablettes dont la chaleur ne détruit pas la cohésion. Ce traitement ne permet pas encore de façonner la magnésie, car, lors même que cela serait possible, une température supérieure à celle de la première calcination produirait dans les objets des crevasses et des déformations. De sorte qu'il est indispensable d'exposer la magnésie à une chaleur très-intense avant de la former. Après cette seconde cuisson, la magnésie n'est pas encore plastique, elle a un aspect granuleux et n'acquiert pas de cohésion par la pression; cette propriété ne lui vient que lorsqu'on la mélange avec de la magnésie moins fortement calcinée, dont la quantité peut s'élèver environ au $^1/_6$ de celle de la magnésie qui a été exposée à la plus haute température du fourneau (celle de la fusion de l'acier). Il faut en prendre le moins possible, car elle ne sert que pour donner une cohésion suffisante. Le mélange opéré, on mouille la masse avec 10 à 15 pour 100 d'eau et on la comprime dans des moules de fer. Les briques ainsi formées durcissent en se desséchant à l'air, leur résistance au feu sera encore plus grande si on les chauffe au rouge.

Pour former les bâtons destinés à la lumière oxhydrique, on comprime la magnésie dans des matrices en acier trempé, qui leur donnent la forme de cylindres de 4 à 5 centimètres de longueur.

On peut aussi obtenir ces bâtons par voie humide. On pétrit la magnésie fortement calcinée dans l'eau pure ou additionnée d'acide borique; on presse légèrement la pâte à travers un tube de verre, et on dispose le cylindre horizontalement sur une plaque de verre enduite d'un peu d'huile; lorsqu'il est devenu sec, on le chauffe fortement. Ainsi préparés, ces bâtons sont souvent plus réfractaires que ceux obtenus par la compression. L'acide borique ne donne pas à la lumière magnésienne de coloration sensible.

Il est préférable de suspendre le bâton de magnésie à l'aide d'un appui de fer, et de faire agir la flamme du mélange gazeux, en ligne verticale, sur son extrémité inférieure; car si on le fixe par son extrémité, il arrive souvent, à cause de la forte chaleur, que lorsqu'on éteint la flamme, le bâton se brise un peu au-dessous du point où il a été chauffé. L'épaisseur des bâtons ainsi employés n'est pas indifférente, vu qu'il existe une relation entre la masse à échauffer et la chaleur produite par une quantité de gaz donnée. On a trouvé que les dimensions les plus favorables sont 6 millimètres de diamètre sur 40 millimètres de hauteur.

Si l'on remplace le gaz d'éclairage par de l'hydrogène pur, on obtient une lumière beaucoup plus forte et la dépense d'oxygène diminue presque de moitié.

M. Caron évalue le prix de l'éclairage au moyen de cette lumière oxhydrique à environ

(1) *Comptes-rendus*, t. LXVI, p. 850.

moitié de celui du gaz ordinaire. Dans les années 1868 et 1869, le Carrousel et la cour des Tuileries à Paris ont été éclairés à cette lumière. Le mélange gazeux était de 13 volumes de gaz d'éclairage et 15 volumes d'oxygène. On avait auparavant fixé, près des becs des candelabres, des lentilles de diverses distances focales qui répandaient la lumière dans l'espace. On eut à constater quelques inconvénients dus aux variations de la pression à laquelle le gaz d'éclairage est soumis. M. l'abbé Moigno (1) a fourni une description complète de ce magnifique éclairage, sur lequel il fonde, comme toujours, des espérances exagérées.

Le mode d'éclairage, toutefois, ne laisse pas d'avoir certains défauts. La magnésie la mieux préparée subit toujours, sous l'action de la chaleur intense produite par la combustion du gaz détonant, une légère altération : elle se nitrifie, inconvénient pourtant sans grande importance. Mais il en est un autre, c'est que la magnésie se volatilise d'une manière notable, de telle sorte qu'en peu de temps, au point où elle est touchée par la flamme, il se forme un creux qui devient très-nuisible à l'éclat de la lumière. Avec l'hydrogène employé à la place du gaz d'éclairage, l'usure est encore plus grande. Lorsqu'on brûle du gaz, les bâtons de magnésie doivent être renouvelés au bout de quelques jours; avec l'hydrogène, leur emploi serait complétement impossible. M. Caron, en conséquence, a cherché un succedané pour la magnésie, et il en a trouvé un dans l'oxyde de zirconium (2). Pour une raison d'économie, la portion du bâton exposée à la lumière est seule formée par cet oxyde, le reste est en magnésie ou en argile réfractaire. L'utilisation de cette belle lumière ne manquera pas de se généraliser dès que l'oxygène s'obtiendra à meilleur marché.

La magnésie, rendue pure par le procédé décrit plus haut, constitue une excellente matière à creusets et briques réfractaires. Dès 1866, M. Caron appela l'attention (3) sur la grande utilité de la magnésie dans la métallurgie, comme substance incombustible. Mais, pour l'usage général, le prix de la magnésie était encore trop élevé, de sorte que cet emploi de la magnésie resta borné à la préparation des petits creusets de laboratoires pour lesquels, d'ailleurs, on s'en servait déjà depuis plusieurs années.

L'adoption des fours Siemens et du procédé Martin dans la fabrication de la fonte d'acier a, depuis, rendu indispensable l'emploi de briques beaucoup plus résistantes au feu que celles qui étaient en usage jusqu'alors. D'un autre côté, le prix du carbonate de magnésie naturel tomba, sur la place de Marseille, de 250 à 70 francs les 1,000 kilogrammes. Il descendrait encore davantage si la calcination du minerai se faisait à l'endroit même de l'extraction, car elle exige moins de chaleur que la cuisson de la chaux et diminue le poids de la matière première de la moitié.

Nous avons décrit plus haut le procédé Caron pour donner de la cohésion à la magnésie. Les creusets de grandes dimensions ne peuvent pas, comme les briques, s'obtenir par compression. Celle-ci est difficile à exercer sur des masses volumineuses et aussi lorsque les surfaces des moules sont considérables, parce que la magnésie s'attache à leurs parois. Pour cet usage, il est donc préférable de préparer la magnésie plastique par voie humide.

On tire profit, à cet effet, de ce que la magnésie, fortement calcinée, puis humectée d'eau, durcit en se desséchant. Ce fait est dû sans doute à ce que la magnésie forme avec l'eau une combinaison chimique, laquelle cependant ne se manifeste pas par une élévation marquée de la température. Ainsi que M. Caron l'a observé, la magnésie durcie dans ces conditions n'abandonne son eau qu'à une température très-élevée. et la cuisson à laquelle elle est ensuite soumise, non-seulement ne la désagrége pas, mais la rend dure et résistante, comme cela a lieu pour les creusets ordinaires. D'après cette manière de se comporter, la magnésie calcinée qui sert à la confection des creusets n'a besoin, pour se prêter à son nouvel usage, que d'être mouillée, portée dans des moules, puis séchée et exposée à la cuisson. Pour le revêtement intérieur des fours, on applique sur leurs parois la pâte de magnésie humide. La cuisson de l'enduit s'opère d'elle-même pendant le fonctionnement du four.

---

(1) *Les Mondes*, t. XIV, p. 89 et 308.

(2) Comparer aussi Tessié du Motay, *Chemical News*, 1868, p. 276. — *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCI, p. 252.

(3) *Comptes-rendus*, t. LXII, p. 296.

Parfois, soit parce que la magnésie a absorbé trop ou pas assez d'eau, ou parce qu'elle renferme des matières siliceuses, les objets qu'on en a formés sont d'une solidité insuffisante. Dans ce cas, il suffit de les plonger dans une solution d'acide borique saturée à froid. Cette opération n'a pas pour effet de rendre la magnésie plus fusible, mais seulement d'en faire mieux adhérer les particules entre elles.

La magnésie pure, fortement calcinée et réduite en poudre fine, peut aussi être employée à l'état de boue et servir à former des vases transparents et délicats, ainsi qu'à produire des empreintes. M. Caron pense que, quoique beaucoup plus difficile à façonner que la masse à porcelaine, la magnésie pourrait être employée avec avantage dans la céramique.

Un mélange de magnésie et de craie ou de marbre en poudre forme, lorsqu'on le mouille, une masse plastique qui, plongée pendant quelque temps dans l'eau, se transforme en une sorte de marbre artificiel d'une dureté extraordinaire. En délayant la magnésie avec une solution de chlorure de magnésium, on produit le plus blanc et le plus dur des ciments (ciment de Sorel), avec lequel on fait des briques, des pierres réfractaires, des ornements, des mosaïques, de l'ivoire artificiel, etc. (1)

La *magnésie blanche* du commerce est un mélange de carbonate et d'hydrate de magnésium, dont les proportions ne sont pas toujours les mêmes; elle se prépare ordinairement en traitant une solution d'un sel magnésien par le carbonate de soude. On emploie soit le sel amer, soit le chlorure de magnésium. Le produit se présente dans le commerce sous la forme d'une poudre extrêmement tendre.

Si l'on sature, à chaud, une solution d'un sel de magnésie par du carbonate de potasse, il en résulte un précipité compacte et lourd. On connaît aussi sous le nom de *magnésie compacte* un carbonate de magnésium qui se forme par l'évaporation d'une solution de carbonate de magnésie dans une eau chargée d'acide carbonique. Mais ce sel est un carbonate neutre hydraté qui, par l'ébullition avec l'eau, se transforme en carbonate basique; l'eau jouant ici le rôle d'un acide qui chasse une partie d'acide carbonique. Ce corps se prépare au moyen de la dolomie.

D'après une récente communication de M. Lemoine (2), dans la fabrique de Washington, la plus grande partie de la magnésie du commerce se prépare avec la dolomie, d'après un procédé inventé par Pattinson. Le principe de ce procédé consiste à traiter la dolomie par l'acide carbonique gazeux sous une pression de cinq à six atmosphères, en présence de l'eau. Le carbonate de magnésium se dissout le premier et peut ainsi être séparé du carbonate de chaux.

Les opérations s'exécutent de la manière suivante : on dessèche la dolomie, on la broie aussi finement que possible, puis on la renferme avec de l'eau froide dans un cylindre horizontal, dans lequel on peut la remuer à l'aide d'un mécanisme. Une pompe à compression fait pénétrer dans le cylindre le gaz carbonique, qui se développe par la réaction de l'acide chlorhydrique sur du marbre, sous une pression d'environ six atmosphères. Il se forme une solution de bicarbonate de magnésium qu'on porte dans un cylindre vertical dans lequel on introduit de la vapeur d'eau. Il en résulte un sel neutre qu'on laisse déposer et qu'on coupe ensuite en parallélipipèdes, qui sont livrés au commerce.

MM. Freydier et Dubreul (3) préparent les sels magnésiens à l'aide de la dolmoie en décomposant celle-ci de la manière suivante : la dolomie ayant été calcinée, on l'épuise avec de l'eau dans laquelle on la soumet à l'action de l'acide sulfureux, qui la transforme en bisulfite. On précipite avec une autre portion de dolomie et l'on obtient un dépôt de sulfites neutres que l'on sépare par le filtre et que l'on grille.

Les sulfites se changent en sulfates dont, au moyen de l'eau, on extrait ceux de magnésie. On peut aussi, en les chauffant avec du charbon, réduire les sulfites en sulfures métalliques. Dans la réaction ci-dessus, en remplaçant l'acide sulfureux par de l'acide sulfhydrique, on obtient directement des sulfures métalliques; l'oxyde se dissout seul si l'on emploie une

(1) Voyez, pour plus de détails, l'article du Rapport : SUR LES MORTIERS.

(2) *Bulletin de la Société d'encouragement*, t. XX, p. 363.

(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. Berlin, 1873, p. 1270.

dolomie qui n'a été que modérément calcinée dans un espace clos, et qui par conséquent renferme encore une partie de calcium à l'état de carbonate, tandis que la plus grande partie du magnésium y existe à l'état d'oxyde. On sait que la solution du sulfhydrate, soumise à l'action de la chaleur, laisse déposer de la magnézie en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfhydrique. On peut enfin obtenir la séparation de la magnésie d'avec la chaux au moyen du sucre en employant, pour le clairçage, de la dolomie au lieu de la chaux. La chaux se dissout à l'état de sucrate; la magnésie reste à l'état insoluble, et peut servir à la préparation de ses sels divers.

Depuis l'ouverture des mines de sels gemme de Stassfurt, d'autres combinaisons du magnésium ont pris dans l'industrie un grand développement. Dans ces mines, les sels dits *sels de déblai* (Abraumsalze), et qui forment une couche de 65 mètres d'épaisseur, renferment les composés magnésiens dont voici la nomenclature :

1° La kiésérite, $MgSO^4 + nH^2O$ (1);
2° La carnallite, $KMgCl^3 + 6H^2O$;
3° La polyhalite, $2CaSO^4.MgSO^4.K^2SO^4.2H^2O$;
4° La tachydrite, $CaCl^2.2MgCl^2.12H^2O$;
5° La kainite, $K^2SO^4.MgCl^2.6H^2O$;
6° La schœnite ou picromérite, $K^2SO^4.MgSO^4.6H^2O$;
7° L'astrakanite, $Na^2SO^4.MgSO^4.4H^2O$;
8° La boracite, $2Mg^3B^8O^{15}.MgCl^2 + 6H^2O$.

La kiésérite est celui de ces minéraux dont les applications sont les plus importantes. Elle est insoluble dans l'eau comme le plâtre, et se change au contact de ce liquide en une masse solide semblable à du ciment. Ce n'est que par une action prolongée que l'eau finit par la dissoudre. La kiésérite est amorphe, translucide, d'un blanc grisâtre; elle devient trouble dans l'air par suite de l'absorption de l'humidité. Sa constitution chimique correspond à peu près au sel amer séché pendant longtemps à 100 degrés. Dans la région de kiésérite (2), qui occupe environ 180 pieds dans la mine, ce minéral se présente en bancs de 1 pouce à 1 pied d'épaisseur et alternant avec des couches de sel gemme; souvent aussi la kiésérite est mêlée ensemble avec ce dernier sel (3). Sans être l'élément prédominant de la région qu'elle occupe, la kiésérite caractérise pourtant cette portion de la mine comme très-riche en combinaisons sulfatées; celle-ci, en effet, est composée en moyenne de la manière suivante :

Sel marin	65	parties.
Kiésérite	17	—
Carnallite	13	—
Chlorure de magnésium	3	—
Anhydrile	2	—

Si, à la manière de M. Clemm (4), qui a fait breveter ce procédé (5), on dirige de la vapeur d'eau sur la kiésérite chauffée au rouge, elle perd tout son acide sulfurique qui se dégage presque intact et peut être dirigée dans des chambres refroidies. Le sulfate de magnésie ne perd, dans les mêmes circonstances, qu'une partie de son acide.

M. Clemm emploie aussi la kiésérite pour obtenir le sel de Glauber. Cette application du sulfate de magnésie naturel avait déjà été faite par M. Ramon de Luna (6); celui-ci chauffait au rouge un mélange de 1 partie $^5/_4$ de sel amer et de 1 partie de sel marin; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il reste du sulfate de soude et de la magnésie que l'on dépose par le lessivage dans l'eau. M. Clemm a montré que la décomposition du sel marin, par la kiésé-

(1) La quantité d'eau est variable.
(2) Voyez : *Les salines de Stassfurt*, par J. Bischof. Halle, 1864.
(3) Comparer J. Bischof. *Les salines de Stassfurt*. Halle, 1864.
(4) *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 256.
(5) Brevet d'invention du 6 octobre 1863.
(6) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCIV, p. 104.

rite, ne s'opère pas seulement par la calcination, mais qu'elle peut avoir lieu aussi par voie humide.

En soumettant à une ébullition prolongée dans l'eau les deux sels mélangés en proportions équivalentes, la totalité de sel marin est décomposée, et il se forme le sel double $NaSO^4.MgSO^4$.

En évaporant à siccité le liquide qui contient encore en outre du chlorure de magnésium, et en traitant le résidu chauffé au rouge par la vapeur d'eau, il se dégage de l'acide chlorhydrique et le sel double reste; il est mélangé à de la magnésie dont on le sépare par le lavage; la lessive, soumise à l'évaporation, laisse déposer du sulfate de soude anhydre.

Le sel double de *magnésium* et de *potassium* ne se décompose pas de la même manière pendant l'évaporation. Mais, en assujettissant une solution de kiésérite et de chlorure de potassium à une pression de 10 atmosphères, tout le potassium se précipite à l'état de sulfate. On sait que dans une solution de sulfate de magnésie et de sel marin, exposée à une température d'hiver, il se dépose du sulfate de soude et qu'il reste en dissolution du chlorure de magnésium. D'après ce principe, évidemment plus simple que le procédé de M. Clemm, on prépare, à Stassfurt, de grandes quantités de sel de Glauber (en 1873 on en produisait environ 15,000 quintaux), par la double décomposition, à une basse température, d'une solution de kiésérite au sulfate de magnésium et de sel marin. Le sel ainsi obtenu ne contenant pas de fer, est très-recherché pour la verrerie (1).

Avec les chlorures doubles de magnésium et de potassium ou de magnésium et de sodium, on peut, d'après M. Clemm, préparer la soude ou la potasse en procédant de la manière suivante : au mélange formé par la magnésie et le sel double (voir plus haut) on ajoute de 25 à 30 pour 100 de charbon de bois ou de houille, et on chauffe le tout sur une couche de magnésite. La masse étant fondue, on la laisse refroidir dans des vases en fer hermétiquement clos. Elle renferme du sulfure de sodium, du carbonate de magnésie, du carbonate de soude et un excès de charbon. L'acide sulfureux qui se dégage pendant la fusion est transformé en acide sulfurique ou bien on le recueille dans un lait de magnésie. On traite la masse par l'acide carbonique pour en chasser le sulfure d'hydrogène, dont on retire le soufre soit en le brûlant, soit en le traitant par l'acide sulfureux ou par le fer. Pour enlever les dernières traces de soufre, on chauffe la masse à 300 degrés; de l'acide chlorhydrique se dégage en abondance pendant la réaction; on le fait absorber par de l'argile poreuse, laquelle, reprise par l'eau, donne du chlorure d'aluminium.

Il serait aussi avantageux d'employer l'acide chlorhydrique pour dissoudre le minéral alumineux connu sous le nom de *bauxite*. Si, à cette solution, on ajoute un équivalent du sel double et deux équivalents de kiésérite, on obtient la réaction suivante:

$$Al^2Cl^6 + K^2SO^4.MgSO^4 + 2MgSO^4 = K^2SO^4.H^2(SO^4)^3 + 3MgCl^2;$$

de la farine d'alun se précipite, et du chlorure de magnésium reste en dissolution.

Cette méthode, pour obtenir la potasse et la soude, doit avoir quelques avantages sur le procédé Leblanc; elle n'est cependant pas adoptée dans la pratique.

Dans ces derniers temps, il y a eu diminution à Stassfurt, dans l'emploi de la kiésérite à la préparation du sulfate de soude et du sulfate de potasse; en revanche, ce minéral a acquis une importance considérable par son usage pour la fabrication du sulfate de magnésie (principalement dans les fabriques de Vorster et Gruneberg, actuellement transformées en Fabrique de produits chimiques de Stassfurt, société par actions) (1).

Le sel de déblai renferme, comme on l'a dit plus haut, environ 16 pour 100 de kiésérite. Le sulfate de magnésie a donc besoin d'être affranchi d'un grand nombre de sels étrangers. Le procédé employé à cet effet repose sur la propriété de la kiésérite de se dissoudre difficilement dans l'eau froide, mais de s'y désagréger en une farine semblable à l'amidon par suite de la dissolution du sel marin qui tenait accolées ses diverses particules.

On met dans des tamis à mailles serrées le sel de déblai et les résidus de la fabrication de chlorure de potassium qui renferment du sulfate de magnésie, et on suspend les tamis dans

(1) Voyez dans ce Rapport : L'INDUSTRIE DE LA POTASSE, par Frank, et : LA POTASSE, par Gruneberg.

l'eau. Le sel marin, le chlorure de potassium, la carnallite, le chlorure de calcium, etc., se dissolvent, tandis que la kiésérite insoluble, passe à travers les mailles des tamis, à l'état d'une poudre farineuse; les gros fragments de sel gemme, d'anhydrite et autres impuretés, sont retenus dans les tamis. En faisant couler la kiésérite, qui s'est déposée, avec un courant d'eau froide, dans une gouttière, l'anhydrite, plus lourde, se dépose d'abord, ensuite la kiésérite forme également un dépôt, tandis que de la vase argileuse renfermant un peu de boracite est entraînée par l'eau. On porte alors la farine de kiésérite dans des cônes en bois dans lesquels elle durcit et se transforme en une masse pierreuse semblable à du ciment.

Ce durcissement est dû à ce qu'une portion de sulfate absorbe 7 équivalents d'eau et forme des cristaux de sel amer qui agglutinent les particules de la kiésérite. Ces *pierres de kiésérite*, calcinées et broyées, constituent un sulfate de magnésie à 80 ou 90 pour 100, et ne renfermant que 1 pour 100 de sel marin; pour certaines industries, notamment pour l'apprêt des étoffes de coton, ce sel peut être directement employé dans cet état.

Pour préparer, avec les pierres de kiésérite, du sulfate cristallisé, on les laisse pendant quelque temps absorber l'humidité de l'air afin de les rendre plus solubles, puis on les dissout dans l'eau chaude, en présence d'un courant de vapeur. Par le refroidissement dans des vases plats en fer, les lessives déposent d'abondants cristaux de sulfate de magnésie ($MgSO^4 + 7H^2O$). On lave les cristaux à l'eau pure et froide, pour les débarrasser des traces des eaux-mères, et on les dessèche à une température qui ne doit pas dépasser 30 degrés, afin que le sel ne tombe pas en efflorescence. A Stassfurt, on prépare de cette manière des quantités considérables de sulfate de magnésie (1).

Des 16 pour 100 de magnésium que renferme environ le sel de déblai, l'état actuel de la fabrication permet de retirer 10 pour 100.

En 1872, par exemple, on a extrait à Stassfurt 4 millions de quintaux de sels de déblai et à Léopoldshall, localité voisine, 6 millions, en tout, 10 millions de quintaux; on peut donc évaluer la production annuelle de kiésérite à 1 million de quintaux. Malgré une exportation considérable pour l'Amérique et l'Angleterre, une grande partie de la production est restée en dépôt, comme cela arrive toujours pour les substances dont l'exploitation est facile. Il en est résulté que le prix de la kiésérite est descendu à un minimum de 10 centimes le quintal. Un certain nombre de fabricants ont renoncé à l'exploitation, de sorte qu'actuellement il ne se produit plus que le tiers de ce que l'on pourrait obtenir si tous les exploiteurs continuaient leur activité. Ce tiers néanmoins représente la respectable quantité de 360,000 quintaux par an.

La plus grande partie de ce sulfate de magnésie est employée en Angleterre à l'apprêt des cotonnades légères. Dans Manchester seul, cette industrie en consomme 3,000 quintaux par semaine. L'Angleterre, avant le développement de l'industrie de la kiésérite, produisait par an 240,000 quintaux de sel amer, au moyen de la dolomie. Voici, d'après M. Swindells, (2) la manière dont on procède : dans une caisse de bois doublée d'épaisses plaques de plomb (le fond et les parois, dans une hauteur de 3 pieds, sont revêtus de pierre), on met environ 60 quintaux de dolomie. On y verse ensuite 12 *gallons* d'acide sulfurique et autant d'eau, de manière que le liquide ait un poids spécifique de 1.125 à 1.150. Puis on introduit de la vapeur.

Au bout de huit à douze heures, lorsque le liquide est devenu suffisamment neutre et marque une densité de 1.20 à 1.25, on le transporte dans un grand tonneau, on l'y neutralise plus exactement et on précipite le fer qu'il peut contenir. Au bout de trois ou quatre heures, on transvase au moyen du siphon, dans des bassins d'évaporation, et on concentre à un poids spécifique de 1.33. On passe alors la liqueur dans des vases réfrigérants en bois ou en pierre où elle cristallise. La préparation du sulfate de magnésie par la kiésérite est sans contredit la plus avantageuse, et elle est appelée à remplacer complétement la fabrication par la dolomie. D'après des renseignements récents, le dernier fabricant anglais qui emploie encore la magnésie, va prochainement y renoncer pour la kiésérite.

---

(1) Miehls, *Wagner's Jahresbericht*, 1868, p. 305, et Gruneberg, *Dingler's Polytechnisches Journal* t. CLXXXIX, p. 238.

(2) *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 252.

Les applications de la kiésérite deviennent de plus en plus nombreuses. (1). Nous avons déjà dit que la principale était l'empesage des étoffes de coton dans les fabriques anglaises. Nous avons également déjà parlé de la fabrication du sulfate de magnésie. Il faut mentionner encore comme très-importante la préparation du sulfate de potasse. Le procédé a été donné par M. H. Gruneberg. On dissout, à chaud, des quantités déterminées de kiésérite et de chlorure de potassium, et on obtient des cristaux d'un sel double de la composition de la schœnite; ce sel, décomposé à son tour par du chlorure de potassium, donne du sulfate de potasse, de la schœnite et de la carnallite. On sépare ces sels par cristallisation. Cette fabrication avait, au commencement, pris un grand essor, au point que le prix de la kiésérite est monté de 3 pfennig à 3 silbergros le quintal. Actuellement elle a cessé complétement (2).

On emploie l'acide sulfurique du sulfate de magnésie pour précipiter le blanc fixe des solutions de chlorure de baryum. On peut de même utiliser la kiésérite à précipiter d'autres sulfates peu solubles, comme l'alun, par exemple.

La kiésérite est employée en quantités considérables dans l'agriculture, depuis que M. Pincus a démontré que le sulfate de magnésie peut comme engrais remplacer le sulfate de soude et qu'il est d'une efficacité supérieure à celle de ce sel. Tout le monde connaît l'emploi du sulfate de magnésie dans la médecine.

On a essayé l'emploi du sulfate de magnésie à la décoloration du jus de betterave (procédé Morgenstern), mais les résultats n'ont pas été satisfaisants. Le chlorure de magnésium paraît mieux convenir à cet effet. (3)

Tessié du Motay (4) avait indiqué un procédé de blanchiment consistant à transformer le manganate de potasse en permanganate, en traitant la solution du premier sel par le sulfate de magnésie, mais dans la pratique ce procédé ne s'est pas maintenu.

Nous avons déjà mentionné plus haut l'emploi de la kiésérite dans la fabrication de l'alun. On peut se servir aussi de ce sel pour obtenir un stuc marbré. On mélange ensemble deux équivalents de sulfate de magnésie et un équivalent de chaux, on calcine et on réduit en poudre fine. Délayée dans l'eau, cette poudre durcit rapidement et forme une masse semblable au marbre.

D'après M. Reimann, on obtient de bons effets avec le sulfate de magnésie, dans la teinture de la laine avec les couleurs d'aniline, et notamment avec le violet Hofmann et le violet de phényle. La présence du sel magnésien rend les couleurs plus résistantes à l'action de la soude et du savon, probablement parce qu'il se forme des combinaisons magnésiennes insolubles, qui sont sans action sur les couleurs et qui neutralisent les effets altérants des alcalis (5).

La kiésérite et le sulfate de magnésie peuvent aussi servir à la fabrication de l'acide sulfurique. En calcinant le sulfate de magnésie avec du charbon, tout l'acide sulfurique se dégage sous forme d'acide sulfureux, et il reste de la magnésie. La réaction est la suivante :

$$MgSO^4 + C = CO + SO^2 + MgO.$$

Le sulfate de magnésie est employé dans la télégraphie pour la construction de piles à effet constant.

Nous croyons avoir énuméré la plus grande partie des applications utiles de la kiésérite ; elles sont nombreuses, mais encore insuffisantes pour utiliser les grandes quantités de ce minéral que peut fournir l'exploitation des carrières de Stassfurt et de Léopoldshall. Aussi est-on à la recherche de nouvelles applications de ce minerai qui puissent en utiliser des quantités considérables.

Un autre produit des mines de Stassfurt, le chlorure de magnésium, trouve maintenant de

---

(1) Gruneberg, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1872, p. 840.

(2) Voyez : L'INDUSTRIE DE LA POTASSE DE STASSFURT, par Frank, dans ce Rapport.

(3) Voyez : L'INDUSTRIE DE LA POTASSE DE STASSFURT, par Frank, dans ce Rapport.

(4) *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 652.

(5) *Revue hebdomadaire de chimie*, 1874, p. 129.

nombreuses applications dans l'industrie. Ainsi que l'indique un brevet de M. Townsem, il sert au lissage des tissus de coton ; il est employé aussi à la fabrication du désinfectant de Suvern, du ciment magnésien de Sorel, et à la préparation du chlorure de baryum, dans laquelle il peut remplacer le chlorure de calcium ou le chlorure de manganèse. (Voyez plus haut, page 468).

Le chlorure de magnésium est, en outre, un bon moyen pour éteindre le feu. On peut en imbiber les boiseries des constructions où l'incendie est à craindre ; on peut en fabriquer aussi des pierres artificielles avec du sable et du vert soluble, et arroser les rues pour les entretenir humides.

Stassfurt produisit en 1873 environ 130,000 quintaux de chlorure de magnésium cristallisé ou fondu (1).

Le *carbonate de magnésie* ou magnésite, qui est très-abondant dans la nature (2), est un minerai important non-seulement pour la préparation de divers composés du magnésium, mais aussi comme source d'acide carbonique. En le chauffant au rouge modéré, on en chasse presque tout le gaz. Dans la fabrication des boissons mousseuses, on employait auparavant l'acide sulfurique au lieu de carbonate de magnésie. Mais la décomposition, par ce moyen, n'est pas complète et la dépense en acide sulfurique est assez grande.

D'après M. Schwartz (3), à Gratz, il faut chauffer la magnésite daus de petites cornues à gaz de 2 à 3 pieds de longueur. L'acide carbonique ainsi obtenu diffère de celui qui résulte de la simple combustion par une grande pureté et par ce qu'il est absolument inodore ; il revient, en outre, assez bon marché pour pouvoir être employé non-seulement à faire mousser les liqueurs, mais aussi à la préparation du bicarbonate de soude, de la céruse et même pour les besoins des raffineries. La magnésite qui reste dans les cornues peut servir à faire des creusets et des briques réfractaires d'après le procédé Caron, qui sont d'un si excellent usage ; on peut aussi l'utiliser pour les mortiers hydrauliques.

M. Cobley (4) a pris un brevet pour un procédé de préparation de silicate de magnésie, auquel il a donné le nom d'*abestine*. Ce silicate est plastique et sert à faire des creusets réfractaires. Toutefois, ces creusets sont inférieurs à ceux de Caron qui ne renferment pas de silice.

L'*hypochlorite de magnésium* (eau de Ramsay) s'emploie souvent pour le blanchiment des étoffes délicates et de la paille, de préférence à l'eau de Javel, au chlorure de chaux et à l'eau de chlore. MM. Bolley et Jokisch (5) ont comparé une solution de chlorure de magnésium avec une solution de chlorure de chaux de même force ; la première leur a donné de meilleurs résultats. Elle blanchit plus vite et d'une manière moins destructive pour les tissus. A l'air, la magnésie chlorée se décompose plus facilement. Dans la décoloration de la paille, elle ne produit pas de teinte brune comme le fait le chlorure de chaux. Enfin, la facile décomposition de l'hypochlorite, l'insolubilité de la magnésie dans l'eau et l'absence d'une action corrosive secondaire, constituent autant d'avantages à l'actif de cet agent de décoloration.

(*La suite des rapports à la prochaine livraison*).

---

(1) Comparer Frank, etc., dans ce Rapport.

(2) Par exemple à Baumgarten et à Frankenstein, en Silésie ; près Hrubschitr, en Moravie ; à Kraubat, dans le Steiermarh ; dans l'île Eubée, etc.

(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXVI, p. 25.

(4) *Wagner's Jarhesbericht*, 1864, p. 258.

(5) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXII, p. 79.

ÉTUDE HISTORIQUE ET CHIMIQUE

POUR SERVIR A

L'HISTOIRE DE LA FABRICATION DU ROUGE TURC OU D'ANDRINOPLE

ET A LA THÉORIE DE CETTE TEINTURE (1)

Par Théodore Chateau

Chimiste, membre correspondant des Sociétés industrielles de Mulhouse, d'Amiens, d'émulation de la Seine-Inférieure, des sciences de Lille, etc.

§ XXXV

PROCÉDÉ SUIVI EN SUISSE (1846).

« Le procédé suivi en Suisse n'est pas nouveau; il n'est, dit M. Persoz, que l'application de plusieurs données éparses, et dont la réunion conduit à des résultats parfaitement satisfaisants. C'est, sans doute, à un procédé du même genre qu'Éberfeld doit la supériorité dont jouissent ses produits dans ce genre de fabrication.

« On donne les bains blancs à une température de 28 à 30 degrés, en ajoutant aux ingrédients que nous connaissons déjà, la bouse de vache en fermentation.

« Pour traiter une partie de 200 kilogrammes coton, on emploie :

Huile tournante	13k.350
Dissolution de carbonate de potasse à 2°.5 Baumé	250 litres.
Bouse de vache fermentée et amenée à l'état de bouillie avec un peu d'urine du même animal	62 —

« On délaie la bouse de vache dans 250 litres d'eau chauffée à 37 ou 38 degrés, on y mélange l'huile, puis on forme l'émulsion en ajoutant successivement au tout 20 litres dissolution de carbonate de potasse à 25 degrés Baumé. La température du liquide se trouvant alors ramenée au degré voulu, on procède au placage à la manière ordinaire.

« Les pièces sont introduites ensuite dans une espèce de caisse en bois de sapin où on les abandonne à elles-mêmes durant douze à dix-huit heures, afin de déterminer une fermentation qui s'établit souvent au point qu'il n'est pas rare de voir des myriades de vermisseaux se développer dans ce court espace de temps; on dessèche alors à l'air libre, et l'on expose durant huit à dix heures dans une étuve chauffée à 62 degrés.

« Après ce premier bain, on en donne un deuxième, un troisième et un quatrième, toujours fraîchement préparés, en ajoutant à ce résidu de chacun d'eux les doses indiquées plus haut, en sorte qu'après ces quatre huilages les 200 kilogrammes de coton on consommé :

Huile	53k.400
Dissolution de carbonate de potasse	1.000 litres.
Bouse de vache	248 —

et à la suite de chaque bain, on expose les pièces d'abord à l'air libre, puis à l'étuve, à la température de 62 degrés.

Ces quatre huilages sont suivis de quatre autres, exécutés de la même manière, mais dans une eau tiède, tenant en suspension les résidus des quatre bains blancs primitifs et les *vieux bains* qui proviennent du dégraissage. Après chacune de ces immersions, on dessèche à l'air libre et l'on étuve comme après chaque passage en bain blanc, mais à des températures inférieures, qui doivent être de 60 degrés à la suite des cinquième et sixième passages, et de 56 degrés à la suite des septième et huitième, par lesquels on termine l'opération.

(1) Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, année 1876, janvier p. 7; février, p. 152; mars, p. 301, et avril, p. 401.

On procède alors au dégraissage, par les moyens indiqués précédemment, on recueille le vieux bain, et l'on nettoie les pièces aux roues à laver, d'où elles sortent pour être exprimées, puis desséchées à l'étuve à la température de 50 degrés.

Engallage. — L'engallage se donne aussi en deux fois; pour le premier, qui se fait sans addition d'alun, on fait bouillir pendant une heure dans 200 litres d'eau :

Noix de galle en sorte.....	$7^k.4$
Sumac de Sicile.....	$6^k.4$

Pour que cette décoction s'éclaircisse, on l'abandonne à elle-même durant vingt-quatre heures, après l'avoir passée au tamis; puis on la décante, on la chauffe à 44 degrés, et l'on y matte les pièces, qu'on dessèche à l'air libre, et qu'on étuve ensuite à la température de 50 degrés.

Le second engallage se fait exactement de la même manière que le premier, si ce n'est qu'on retranche le sumac et qu'on y ajoute de l'alun.

Dans 200 litres d'eau chauffée à 46 degrés on fait dissoudre :

Alun épuré.....	$21^k.350$

que l'on sature par

Solution de carbonate de potasse à 25 degrés Baumé.....	$3^k.5$

Après avoir passé les pièces dans ce bain, on les exprime, on les laisse en tas durant six heures, on les introduit dans l'étuve chauffée à 27 degrés, sans courant d'air, afin de les dessécher; puis on les *évente* durant trois jours, et on les met dans l'étuve chauffée à 50 degrés. Alors, comme l'alun n'est qu'en partie saturé, on les plonge dans un bain de craie, élevé à la température de 50 degrés, en employant pour 20 kilogrammes de toile $2^k.6$ de craie. Rincé et séché au sortir de ce bain, le tissu est préparé pour la teinture.

On teint en une seule fois, en prenant pour 20 kilogrammes de tissus :

Garance Paluds.....	20 à 30 kilogrammes.
Sumac.....	$2^k.750$
Sang de bœuf.....	17 litres.

On élève progressivement la température du bain durant deux heures et demie, on le maintient à l'ébullition pendant une demi-heure; puis, rinçant les pièces, on les soumet à deux avivages, qu'elles reçoivent dans la chaudière close, où on les fait bouillir durant six heures, savoir :

Pour le premier, avec :

Savon.....	5 kilogrammes.
Carbonate de potasse.....	3 —
Chlorure stanneux.....	$0^k.200$.

Pour le second, avec :

Savon.....	5 kilogrammes.
Chlorure stanneux.....	$0^k.200$.
Acide azotique.....	$0^k.130$.

A la suite de ces avivages, on expose sur le pré durant deux à trois jours, puis on fait passer en son bouillant.

Ce procédé se distingue essentiellemont des précédents, en ce que toutes les opérations tendent à y provoquer une fermentation entre les diverses substances qui se trouvent en présence et y déterminer la métamorphose d'un corps gras. Tout en reconnaissant la nécessité d'atteindre un certain degré de chaleur, l'auteur a très-bien compris l'importance de favoriser ici l'action de l'air. Cette action s'exerce d'autant mieux sur le coton ainsi traité que ce tissu renferme une certaine quantité d'eau, tandis qu'une dessiccation trop brusque le soustrait à l'influence de l'agent qui est appelé à jouer le rôle principal dans la réaction. C'est sans doute par ce motif que les étuvages sont toujours précédés d'exposition à l'air libre, qui ne donne lieu qu'à une dessiccation lente.

§ XXXVI

Troisième Section.

PROCÉDÉS RAPIDES

Les divers procédés que nous venons de décrire sont ceux généralement suivis; plus rapides que les procédés indiens et orientaux d'où ils dérivent, ils sont encore composés d'une série d'opérations longues et dispendieuses.

Quelques fabricants, notamment M. Steiner (de Manchester), M. Gastard, J. Mercier et J. Greenwood. Bernard (de Mulhouse), Alfred Bance (de Paris), Cordier (de Bapeaume), sont parvenus, surtout ce dernier, à abréger beaucoup la durée des opérations et à rendre le procédé beaucoup plus économique au double point de vue du temps et du prix de revient, tout en produisant des nuances supérieures.

Nous avons vu que déjà J.-B. Hausmann, en 1792, avait sérieusement tenté de modifier le procédé des Orientaux, en foulardant en bain blanc monté avec de l'huile d'olive et de l'*aluminate de soude*, ce qui permettait d'obtenir simultanément l'huilage et le mordançage.

Parmi les diverses théories émises pour expliquer la fixité du rouge turc, celle basée sur l'oxydation de la matière grasse rallia un certain nombre de savants et de praticiens, et donna naissance aux procédés dont nous venons de nommer les auteurs.

D'autre part, sur cette idée de l'oxydation est venue se greffer l'étude des huiles tournantes, et la découverte d'acides gras contenus naturellement dans ces huiles amena l'emploi d'huiles tournantes, acidifiées artificiellement par les acides oléïque, sulfo-oléique, etc., auxquels principes on a fait jouer un rôle dans la « modification mystérieuse du corps gras ».

Nous ferons d'abord connaître les expériences de M. Ed. Schwartz qui, d'ailleurs, précèdent l'application des procédés Steiner, Gastard et autres.

§ XXXVII

EXPÉRIENCES DE M. ED. SCHWARTZ (1)

On doit à cet habile chimiste des expériences intéressantes qui se rattachent au sujet qui nous occupe et qui ont été faites en vue de jeter du jour sur l'huilage des toiles de coton, et particulièrement sur les deux questions suivantes :

1° Les alcalis sont-ils indispensables dans la composition du bain blanc?

2° Est-il possible d'abréger les opérations de l'huilage et de remplacer l'action de l'air et de la chaleur par celle d'agents plus énergiques, capables de produire une réaction plus ou moins instantanée?

En ce qui touche la première question, M. Ed. Schwartz reconnaît la nécessité d'employer un carbonate alcalin à base de potasse, de soude ou d'ammoniaque, par la raison qu'ayant rendu de l'huile émulsive, d'une part, avec un jaune d'œuf, d'un autre, avec de la gomme arabique, et imprégné de chacune de ces émulsions un morceau de calicot, il n'obtint sur ces échantillons désséchés, puis traités comme s'il eût opéré avec des bains blancs, et enfin mordancés, teints et avivés, qu'un rose sale *complétement manqué*.

Quant à la seconde question, après avoir traité l'huile tournante :

1° Par une solution de carbonate de potasse concentré, à la température où ce mélange prend tous les caractères de l'huile modifiée sur le tissu;

2° Par l'acide azotique chauffé jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeur rouge;

3° Par une solution de chlorure de chaux à 8° Baumé;

4° Par le bicarbonate de potasse,

(1) Les expériences de M. Ed. Schwartz sont consignées dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, et dans le *Traité de l'impression des tissus*, de Persoz père, t. III, p. 179.

Il a constaté que le corps gras, modifié par tous ces agents oxydants, fixé sur des échantillons de calicot, mordancés, teints et avivés, n'engendre qu'un rouge beaucoup moins vif que celui qu'on obtient par le procédé ordinaire.

Les expériences de M. Ed. Schwartz l'ont même conduit à admettre que le corps gras doit se modifier à la surface du tissu pour s'y fixer, opinion que M. Persoz ne partage pas (voir ses considérations théoriques).

« Convaincu de la vérité du principe, il a dû, dit-il, renoncer à former d'avance la matière grasse en question, et a songé à la produire sur le coton même, mais dans un plus petit espace de temps et avec une moindre dépense de combustible; il a donc composé un bain blanc avec :

Huile tournante.....	4 parties.
Potasse.....	1 —
Eau.....	16 —

« Le coupon mi-blanc, imprégné du mélange, a été roulé autour d'un tuyau dans lequel circulait de la vapeur; après deux heures d'exposition à cette chaleur de 110° centigrades, il a trempé de nouveau, séché de même que la première fois, lavé, mordancé, teint et avivé. La couleur était belle, mais le coton s'était affaibli par la grande chaleur.

« Pour obvier à cet inconvénient, il a remplacé la potasse du commerce par le bicarbonate et procédé tout à fait de la même manière : alors il n'y a plus eu d'affaiblissement et la couleur était tout aussi belle. — Enfin, il a remplacé le bicarbonate de potasse par le bicarbonate d'ammoniaque, et, même dans ce cas, le résultat a été tout aussi satisfaisant.

« Comme ces derniers essais n'ont pas été faits en grand, on ne peut pas dire si l'un ou l'autre de ces deux derniers procédés serait avantageux comparativement à l'ancienne méthode; mais il y a tout lieu de croire qu'il réussirait. En attendant il est permis de hasarder la supposition que, si un carbonate alcalin est nécessaire pour la formation et la fixation du principe gras sur le coton, l'acide carbonique paraît y être pour quelque chose, et que la base alcaline pourrait même être une condition moins importante que ce dernier agent. »

§ XXXVIII

PROCÉDÉ DE M. STEINER

Quelques années avant l'apparition de l'ouvrage de M. Persoz (avant 1846), M. Steiner exploitait en Angleterre (à Manchester) et à Ribeauvillé (Haut-Rhin), dans un établissement dirigé par son neveu, ancien élève de M. Chevreul, un procédé de son invention, dont les produits jouissaient à cette époque et jouissent encore d'une grande supériorité sous le triple rapport de l'économie, de la vivacité, de la couleur et de la régularité de la fabrication. (Voir l'échantillon dans l'ouvrage de M. Persoz, t. III, p. 207.)

Il paraîtrait, dit M. Schützenberger, que dans la méthode, restée secrète, de M. Steiner, « la pièce, préparée en carbonate alcalin, passe dans de l'huile, puis entre deux pièces semblables et un laminoir, enfin, qu'elle est soumise à l'action d'une température suffisamment élevée et dans des conditions convenables, pour que « l'oxydation » ou « l'altération » se fasse vite et en une fois.

§ XXXIX

PROCÉDÉ DE M. GASTARD

M. Gastard, auquel on doit l'application directe de la matière colorante de la garance, a proposé et appliqué un procédé fournissant, au dire de M. Persoz, de très-beaux résultats.

Guidé par l'idée préconçue de favoriser l'oxydation de la matière grasse (1), M. Gastard fait

(1) M. Gastard oxyde sur le tissu l'huile tournante animalisée, mais n'est-ce pas la matière albumineuse qui est oxydée, et qui, à cet état, a une autre affinité, ou une affinité plus grande pour les matières colorantes rouge et jaune de la garance, que l'albumine non oxydée?

suivre chaque passage en bain blanc d'une exposition à l'air, d'un séchage à l'étuve chaude et d'un passage en acide nitrique faible, à 1° Baumé, et enfin d'une dessiccation à l'air.

Nous donnons d'ailleurs ci-après le procédé de M. Gastard, tel qu'il est décrit par M. Persoz.

Préparation des toiles. — Après avoir laissé séjourner les pièces durant vingt-quatre heures dans une eau chauffée à 20 ou 25 degrés, on les foule, on les fait bouillir durant quatre heures dans une eau contenant 300 à 320 litres de vieux bain blanc, et on les abandonne dans une chaudière jusqu'au lendemain; on les foule alors de nouveau, on les rince deux fois et on les sèche.

Le bain blanc se compose, pour soixante pièces du poids de 106 à 109 kilogrammes de coton, de

Huile tournante.....	$3^k.5$
Crottin de mouton ou de bouse de vache.....	12 litres.

Huilage. — On incorpore peu à peu à ces substances une solution de carbonate de potasse à 4° Baumé, à l'effet de produire une émulsion parfaite et suffisante, pour imprégner la totalité du tissu. On matte les pièces dans cette émulsion, on les expose à l'air, au soleil, si le temps le permet; dans le cas contraire, on les pend au crochet.

Quand la dessiccation touche à son terme, on les introduit pour quatre ou cinq heures dans le séchoir chauffé à 65 ou 70 degrés; lorqu'elles sortent du séchoir, on les foularde à deux reprises dans une eau acidulée d'acide azotique marquant 1°.5 Baumé, et on les sèche à l'air, mais non plus dans le séchoir chaud, où elles seraient inévitablement brûlées; on leur donne ensuite :

1° Un deuxième bain blanc semblable au premier, suivi d'une exposition à l'air et d'un étuvage dans le séchoir chaud;

2° Un deuxième passage en acide azotique à 1° Baumé, suivi d'une dessiccation à l'air libre;

3° Un troisième bain semblable au premier, également suivi d'une exposition à l'air et d'un étuvage;

4° Un troisième passage en acide azotique à 1°.5 Baumé, suivi d'une dessiccation à l'air libre;

5° Un quatrième bain blanc, semblable au premier, suivi d'une exposition à l'air et d'un étuvage à la température de 65 à 70 degrés;

6° Enfin, un quatrième et dernier passage en acide, auquel succède une dessiccation à l'air libre.

Pour les deux derniers huilages, on peut se passer de bouse ou de crottin.

Dégraissage. — Après toutes ces opérations, on passe les pièces dans une solution de carbonate de potasse à 4°.5 Baumé; on les exprime pour en recueillir le vieux bain blanc; on les dessèche à l'air, on les laisse tremper dans l'eau durant deux heures, puis on les rince et on les sèche à deux reprises.

Engallage. — On donne aussi l'engallage en deux fois; la première, dans une décoction parfaitement claire de 15 kilogrammes de sumac de Sicile; la seconde, dans une décoction de noix de galle.

Ces deux passages, qui s'effectuent à chaud, sont suivis l'un et l'autre d'une dessiccation.

Premier alunage. — Dans la quantité d'eau nécessaire pour imprégner ces 109 kilogrammes de coton, on fait dissoudre :

Alun.....	$12^k.2$

et l'on ajoute :

Acétate de plomb.....	$0^k.750$
Solution de carbonate de potasse à 4° Baumé.....	20 litres.

On plaque les pièces presque à froid dans cette liqueur éclaircie par le repos et qui doit marquer 4° Baumé, puis on les tasse. On les laisse dans cet état durant douze à quinze heures, on les dessèche, on les met ensuite tremper dans l'eau durant quatre heures, et on les rince à deux reprises à l'eau courante.

Premier garançage. — Pour garancer la sixième partie de la quantité d'étoffe indiquée, dix pièces environ, on emploie :

Garance	17 kilogrammes.
Sang de bœuf	10 à 12 litres.
Sumac	2^{k} à 3.^{k}5

et on teint en montant au bouillon en trois heures.

Au sortir de ce bain, les pièces sont lavées, dégorgées et séchées.

Deuxième alunage. — Cet alunage est semblable au premier; on manœuvre les pièces de la même manière : seulement, quand elles sont desséchées, on les passe à la température de 50 degrés dans un bain de bouse de vache chargé de craie, puis on les rince.

Second garançage. — Il est semblable au premier.

Premier avivage. — Pour trente pièces ou 53 à 55 kilogrammes du tissu en ouvrage, on verse dans une chaudière d'une capacité convenable, remplie à moitié d'eau, 5 à 6 kilogrammes de carbonate de potasse et 300 à 320 litres de vieux bain blanc; on fait bouillir quatre à cinq heures, et on laisse les pièces dans la chaudière jusqu'au lendemain; on les en retire alors pour les rincer, les battre, et enfin les étendre sur le pré, où elles restent exposées durant quatre à cinq jours, selon le développement de la couleur.

Deuxième avivage. — On verse dans la chaudière à aviver, avec la quantité d'eau convenable, le produit de la décoction de 1 kilogramme de son; quand le liquide est en pleine ébullition, on y verse une solution de 7^{k}.5 de savon de Marseille, et ensuite, peu à peu, par petites portions et en remuant bien, une solution de 500 grammes de chlorure stanneux dans 4 litres d'eau acidulée par 250 grammes d'acide chlorhydrique et 40 à 60 grammes d'acide azotique, selon que l'on désire donner au tissu une teinte plus ou moins écarlate. C'est à ce moment qu'on introduit dans la chaudière les pièces préalablement mouillées; on les y fait bouillir durant une heure, et on les y laisse jusqu'au lendemain.

Si la craie ne figure pour ainsi dire pas parmi les agents qui font partie de ce procédé, c'est sans doute que les eaux qu'employait M. Gastard, lorsqu'il en faisait l'application, étaient essentiellement calcaires. Du reste, la consommation de l'huile est ici extrêmement réduite, puisque 14 kilogrammes de ce corps suffisent pour l'huilage de 109 kilogrammes de coton, et ce qui est surtout digne d'intérêt, c'est que malgré la moindre quantité de corps gras, les produits obtenus peuvent supporter la comparaison avec le plus bel échantillon de rouge turc de M. Steiner.

§ XL

PROCÉDÉ DE MM. J. MERCIER ET J. GREENWOOD (1847) (1)

Les perfectionnements apportés par ces industriels dans les procédés de teinture en rouge turc se divisent en cinq parties.

La première est relative à la préparation de l'huile et à son application aux étoffes, toiles ou tissus, dans la teinture et l'impression en rouge d'Andrinople.

L'huile dont ils se servent de préférence est celle d'olives, quoique les autres huiles végétales, traités par les procédés de ces Messieurs, produisent un semblable effet; mais l'emploi de ces dernières ne paraît pas, disent-ils, aussi avantageux.

---

(1) Intitulé : *Perfectionnements dans la teinture et l'impression en rouge turc et autres couleurs.* (*Le Technologiste*, mai, 1847, t. VIII, p. 349.)

Nous décrirons dans la deuxième section de la troisième partie de notre travail les divers procédés de MM. Mercier et Greenwood, pour la préparation d'*huiles sulfatées oxydées* et d'*huiles oxydées* destinées, dans leur nouvelle méthode, à remplacer les huiles tournantes.

« Les huiles une fois préparées, on s'en sert dans la teinture et l'impression en rouge turc, et, à cet effet, on prend 2 litres des huiles sulfatées oxydées et 2 litres d'huile oxydée, et on y ajoute 54 litres d'une dissolution de potasse perlasse (carbonate de potasse) marquant 2 degrés à l'hydromètre de Twaddle (1) (densité 1.010). Les étoffes ou les tissus doivent être imprégnés à quatre reprises différentes avec cette liqueur huileuse, et séchés chaque fois dans une étuve à courant d'air. Ces tissus sont ensuite imprégnés deux fois d'une liqueur de perlasse marquant 6° de Twaddle (densité 1.030), séchés dans une étuve après chaque imprégnation, en terminant la dessiccation à une température de 80 degrés soutenus pendant trois heures. Ces tissus sont alors passés dans une nouvelle liqueur de perlasse, marquant 1° de Twaddle (densité 1.005), rincés à l'eau et séchés à peu près à 60 degrés. En cet état ils sont propres à recevoir les mordants ordinaires, et à subir les opérations consécutives de la teinture. »

§ XLI

La seconde partie est relative à un perfectionnement apporté dans l'application de l'huile aux étoffes ou tissus, qu'on oxyde ensuite pour les soumettre à la teinture et à l'impression en rouge turc.

« On prend 1 litre d'une dissolution de carbonate de potasse, ou de potasse caustique, ou de soude, à 70° de l'hydromètre de Twaddle (densité = 1.350), et, mieux encore, de parties égales de carbonate et d'alcali caustique, et on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs aqueuses. Au résidu, on ajoute 9 litres d'huile d'olive, et on chauffe le mélange jusque vers 150° centigrades, et on le maintient à cette température jusqu'à ce que l'huile ait dissous toute la potasse, après toutefois qu'on en a chassé, par la chaleur, l'humidité et l'acide carbonique, circonstance qui est indiquée par la disparition de toute effervescence à la surface, et lorsque le mélange fondu est devenu limpide. On le laisse alors refroidir au-dessous de 100 degrés, et on y ajoute 9 litres d'eau. Nous ferons remarquer en passant qu'on accélère l'opération en découvrant les écumes dès qu'elles commencent à se montrer, et en les rendant vers la fin.

« Cette huile, ainsi préparée, est appliquée aux étoffes et aux tissus, et oxydée à la manière ordinaire, mais mieux par les procédés d'oxydation que nous décrirons ci-après.

« Quand on veut faire l'application de cette huile préparée (et qu'on pourrait appeler huile alcaline) à l'impression, on se sert des cylindres piqués ou des cylindres gravés des imprimeurs en toiles peintes, et on sèche les tissus de la même manière que dans cette sorte de fabrication. Ces tissus sont alors immergés dans une dissolution de perlasse marquant 6° Twaddle (densité = 1.030), on sèche à l'étuve, et on termine la dessiccation à une température d'environ 80 degrés, soutenue pendant trois heures. On rince alors dans une dissolution de perlasse de 1° de Twaddle (densité = 1.005), on dégorge à l'eau pure, et on sèche à 60 degrés, après quoi les tissus sont prêts à recevoir les mordants et subir les opérations consécutives.

« Quand on veut employer l'huile à imprégner des étoffes ou des tissus pour remplacer les anciens procédés d'huilage, on prend 9 litres de ce mélange huileux, on le mêle à 45 litres de liqueur perlasse de 1° Twaddle, et on imprègne de liqueur trois à quatre fois en séchant à l'étuve après chaque imprégnation. Les tissus sont alors oxydés par un des procédés qui vont être décrits, après quoi on opère exactement ainsi qu'il a été dit ci-dessus.

« Ou bien on emploie l'huile sulfatée A, et on mélange 4 litres $^1/_2$ de cette huile à 40 litres de liqueur perlasse, marquant 2° Twaddle; puis on en imprègne les tissus trois à quatre fois,

---

(1) L'hydromètre ou aréomètre de Twaddle sert en Angleterre pour mesurer la densité des liquides plus lourds que l'eau. — Au dire du professeur Bolley, de Zurich, cet instrument serait bien préférable à ceux de Baumé, de Cartier, de Beck, et mériterait d'être plus connu et qu'on en propage l'emploi.

en séchant à chaque fois à l'étuve ou chambre chaude, et on procède exactement comme on vient de le dire. Dans tous les cas, il vaut mieux combiner l'huile sulfatée A à l'huile préparée ci-dessus décrite, en quantités égales. »

§ XLII

La troisième partie des perfectionnements de MM. Mercier et Greenwood a rapport à un mode d'oxydation des tissus qui ont été huilés par les moyens pratiqués jusqu'à présent, ou préparés avec les huiles, suivant les procédés décrits dans la seconde partie.

« Un de ces modes d'oxydation consiste dans l'emploi d'une chambre à oxyder qu'on fera bien de construire en pierre. On suspend les tissus dans une chambre close, et dans laquelle on fait arriver une vapeur oxydante. A cet effet, on prend 9 litres de solution de chlorure de chaux à 9° Twaddle (densité = 1.045) par chaque litre d'huile renfermée dans les toiles, et à cette solution on ajoute 300 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque dissous dans un litre d'eau chaude. On dépose des matières, versées dans un vase convenable, pourvu d'un tuyau, dans la chambre; on clôt le vase et on le chauffe à 65 degrés; les vapeurs qui s'en échappent se répandent dans cette chambre et oxydent les tissus. Nous avons remarqué que l'eau en vapeur favorisait le procédé, et, en conséquence, il faut avoir soin que le plancher de la chambre soit humide, ou bien on y introduit de la vapeur, mais en quantité telle que les toiles n'en soient pas rendues humides. L'opération, dans ce procédé d'oxydation, exige environ six heures.

« Un autre mode d'oxydation des tissus consiste à employer l'air atmosphérique et la vapeur d'eau, soit simultanément, soit en les mettant alternativement en contact avec les toiles. L'opération s'exécute dans une chambre semblable à celle décrite ci-dessus, et en ménageant un évent pour l'évacuation de l'air et de la vapeur.

« Ce qu'il y a peut être de mieux pour opérer cette oxydation, c'est d'employer des cylindres ou des rouleaux perforés, semblables à ceux des imprimeurs en toile peintes, et à enrouler dessus huit à dix pièces de tissus; puis, à l'aide d'un ventilateur, ou de tout autre appareil de soufflerie, à passer de l'air à travers un appareil approprié de chauffage, de manière à le chauffer de 70 à 90 degrés; puis lui faire traverser l'intérieur de ces cylindres ou rouleaux, de manière à ce qu'il pénètre et s'échappe à travers les tissus dont ceux-ci sont recouverts. Ce flux d'air chaud est entretenu pendant dix minutes, après quoi on fait arriver dans l'intérieur des cylindres de la vapeur d'eau pendant dix autres minutes, puis de l'air chauffé, et ainsi de suite pendant deux heures. Les étoffes ou les tissus oxydés par l'un ou l'autre de ces moyens sont alors imprégnés de liqueur à 6° Twaddle (1.030), comme on a dit ci-dessus.

« Nous ferons remarquer, relativement à cette opération, qu'indépendamment de l'oxydation des toiles qui ont été traitées par l'huile pour la teinture ou l'impression en rouge turc, on peut appliquer les moyens qui viennent d'être décrits à l'oxydation des tissus dans les procédés de teinture et d'impression en d'autres couleurs, dans le cas ou l'oxydation est nécessaire. »

§ XLIII

« La quatrième partie des perfectionnements des auteurs concerne la préparation d'une huile pour imprimer les tissus au bloc ou à la machine.

« A cet effet, nous proposons de prendre 4 litres $^1/_2$ de l'huile sulfatée A, ou parties égales de cette huile sulfatée A et de chacune des huiles oxydées ci-dessus décrites, 9 litres de la liqueur rouge des imprimeurs en calicot à 18° Twaddle (densité = 1.090), et 1 litre d'une liqueur de perlasse marquant 64° Twaddle (densité = 1.320); puis de mélanger moitié de la liqueur perlasse avec la liqueur rouge, et autant de cette liqueur rouge à l'huile que celle-ci peut en prendre; quand cette huile en paraît saturée, on ajoute le reste de la liqueur perlasse au mélange, et enfin le reste de la liqueur rouge par portions à la fois. Lorsque le mélange ne peut plus en prendre davantage, on y ajoute 1 litre d'essence de térébenthine. Ce mélange a la consistance convenable pour l'impression, et on s'en sert au bloc ou à la

machine. Cela fait, on suspend les tissus dans une chambre chaude pendant deux ou trois jours, puis on procède au bousage dans un mélange de bouse de vache et de sumac, d'*avelanède* (1) ou de quercitron, à 80 degrés, comme d'habitude. — Les tissus sont alors dégorgés, teints au quercitron, puis exposés sur le pré pendant trois à quatre jours. Alors on les fait sécher à une température de 40 degrés, puis on passe en teinture au bain de garance et au quercitron. — On dégorge, comme pour le rouge turc, excepté qu'on ne se sert pas d'alcali avec le savon, et on avive dans un mélange de savon et de liqueur d'étain à la manière ordinaire. »

§ XLIV

La cinquième partie qui complète les perfectionnements de MM. Mercier et Greenwood consiste dans l'emploi de silicates alcalins, en remplacement des mordants huileux décrits ci-dessus.

« On prend, disent-ils, un silicate de potasse ou de soude en faisant fondre 1 kilogramme de silice ou de caillou en poudre avec 1 kilogramme $^1/_2$ de perlasse, et on fait dissoudre dans l'eau. On peut préparer aussi une solution d'acide silicique marquant 12° Twaddle (densité = 1.060), en ajoutant à 4 litres $^1/_2$ de ce silicate de potasse ou de soude, 2 décilitres $^1/_2$ d'acide sulfurique à 68° Twaddle (densité = 1.340, mélangé à 7 décilitres $^1/_2$ d'acide acétique à 8 ou 9° Twaddle (densité = 1.040-1.045). On forme ainsi une solution claire qui se conserve huit à dix jours avant de devenir gélatineuse. — On imprègne les tissus de silicate alcalin en les y plongeant et les faisant sécher, puis on les passe dans une liqueur composée avec 20 à 25 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque par chaque litre d'eau ; on lave à l'eau pure, après quoi les tissus sont propres à être mordancés, ou bien quand on se sert de l'acide silicique, ces tissus en sont imprégnés, éventés pendant un jour, et tout prêts alors à recevoir le mordant ou les couleurs-vapeur. »

§ XLV

PROCÉDÉ DE M. BERNARD, DE MULHOUSE (1867)

M. Bernard a réussi, au moyen d'une huile oxygénée par le chlorate de potasse, à abréger la durée de l'opération de la teinture en rouge turc de quarante-huit heures, sans que les couleurs ainsi obtenues diffèrent en quoi que ce soit par leurs propriétés de celles du rouge turc ordinaire.

L'huile préparée par le moyen que nous indiquerons plus loin peut servir directement à imprégner les fils ou les tissus; on peut également en faire usage pour préparer avec les alcalis des bains blancs. Après l'imprégnation, on expose les fils ou tissus pendant douze heures à une température de 62 à 63° centigrades; on les dégraisse, les alune, les teint et les avive absolument comme dans le procédé ancien.

§ XLVI

PROCÉDÉ DE M. CORDIER, DE BAPAUME (1867)

A l'Exposition universelle de 1867, classe 43, on remarquait des tissus teints en rouge turc, par M. A. Cordier, de Bapaume-lez-Rouen, qui se distinguaient par la beauté et l'intensité de la couleur et qui avaient été teints par une méthode accélérée dont M. Cordier a désiré conserver le secret.

« M. Cordier a affirmé au Jury que ces tissus avaient été teints en cinq jours, et pour dé-

---

(1) *Avelanède*, ou *gallons du Levant* (ou *Vallonée*). — *Ackerdoppen* ou *Orientalische Knoppern*. — Cupules du fruit du *Quercus ægilops* (chêne *Vallonea*). — (*Cupulifères*). — Pays de production : Archipel grec, Asie-Mineure, Levant, Italie, sud de la France (*Schutzenberger*). — Du sud-est de l'Europe et de l'Orient, surtout de Smyrne et de la Morée. — 35 à 38 pour 100 de tannin. — Smyrne en exporta, en 1870, 27,000 tonneaux; l'Angleterre en importa, en 1870, 25,781 tonneaux ; en février 1872, 6,309 tonneaux (Bernardin).

montrer la vérité de cette assertion, il a proposé qu'on lui donnât des tissus de coton en blanc, qu'on marquerait d'un cachet, et qu'à partir du jour de la livraison il les renverrait teints en rouge, au bout de cinq jours. — On lui a donc adressé de Paris plusieurs pièces de calicot frappées d'une estampille particulière, et, le sixième jour, le tout était remis dans les mains du Jury.

« On croit avoir remarqué que dans les étoffes teintes par M. Cordier, on ne pouvait pas parvenir à constater la moindre trace d'huile, soit par l'odorat, soit en pressant entre des doubles de papier buvard ; enfin, on a observé que le rouge cédait fort bien aux rongeants, ainsi qu'il était facile de le voir à l'inspection des tissus exposés (1) ».

§ XLVII

PROCÉDÉ DE M. ALFRED RANCE, DE PARIS (2)

« Dans les procédés actuellement en usage en France, dit M. A. Bance, et dans les autres pays pour la teinture en rouge turc, les fils et les tissus sont soumis aux opérations préparatoires suivantes :

« 1° *Décreusage ;*
« 2° *Bains d'huile ;*
« 3° *Dégraissage ;*
« 4° *Engallage* ;
« 5° *Alunage ;*
« 6° *Fixage ;* puis, bien entendu, *garançage* et *avivage.*

« Le décreusage s'opère en soumettant les fils ou les tissus dans un vase fermé et sous une pression de 2 à 3 atmosphères à l'action du bain chaud de dégraissage ou d'une lessive alcaline marquant 2° Baumé pendant sept à huit heures, faisant égoutter, lavant dans l'eau courante, essorant au centrifuge, puis séchant à l'air, et enfin dans une étuve à 50° centigrades.

« Le bain d'huile, ou bain blanc, se prépare, pour 200 kilogrammes de coton, avec 15 kilogrammes d'huile tournante, 50 kilogrammes de fiente de vache ou de mouton, et 200 à 300 litres d'une solution chaude à 35° centigrades d'un carbonate alcalin marquant 2°.5 Baumé. — Quelques teinturiers ajoutent encore à ce bain un peu de glycérine, afin, disent-ils, d'obtenir des nuances plus uniformes. C'est dans ce bain, bien battu, qu'on introduit les fils ou tissus, jusqu'à ce qu'ils soient bien imbibés, puis on les presse soigneusement et on les range couche par couche dans une cuve qu'on maintient à 35° centigrades. Il se développe bientôt de la chaleur, et au bout de douze à dix-huit heures, quand celle-ci a bien marché, on enlève le fil ou le tissu, on le fait sécher à l'air et on l'expose pendant quelques heures à une température de 60 à 70° centigrades.

« Ce procédé est répété trois à quatre fois, et, dans ces opérations, on dépense pour 200 kilogrammes de coton 45 à 60 kilogrammes d'huile tournante. Après ces bains, on traite ces fils ou tissus trois ou quatre fois par des lessives faibles, auxquelles on ajoute les résidus du bain blanc, et entre chaque traitement par les lessives, on fait sécher comme on l'a expliqué.

« Pour se débarrasser de l'huile qui n'est pas combinée, on dispose les fils ou tissus pendant cinq à six heures dans une chaudière avec de l'eau à 20 ou 22° centigrades ; on laisse égoutter, on lave à l'eau courante, on essore au centrifuge et on fait sécher comme à l'ordinaire. Le reste du bain dans la chaudière sert au premier décreusage des fils ou tissus.

« Pour l'engallage, on prend, suivant l'intensité du rouge, pour 20 kilogrammes de coton,

---

(1) *Le Technologiste*, 1867-1868, t. XIX, p. 465.

(2) Quoique ce procédé soit indiqué comme venant de Paris, sa description a été extraite d'un journal allemand, *Deutsche industriezeitung*, 1868, n° 3, par M. Mallepeyre, pour le *Technologiste* d'où nous le prenons à notre tour, t. 19, p. 461. — On reconnaîtra bien vite que ce procédé émane d'un praticien très-compétent dans cette fabrication, aussi reproduisons-nous textuellement les préliminaires dont il fait précéd la description de ses procédés.

de 12 à 20 kilogrammes de noix de galle, qu'on remplace parfois par le *dividivi* (1) et autant de *sumac de France* (2); on fait bouillir pendant environ deux heures avec la quantité d'eau nécessaire, on passe la solution à travers une toile, et on y plonge les fils ou tissus dégraissés, aussitôt qu'elle est suffisamment refroidie. Les fils ou tissus extraits du bain sont tordus, séchés au soleil, puis dans une étuve à 60° centigrades.

« Pour l'alunage, on dissout le double en poids d'alun de celui de la noix de galle employée, dans environ 250 litres d'eau à 50° centigrades ; on ajoute peu à peu la quantité de craie en poudre fine ou de soude nécessaire pour décomposer l'alun, on tire la liqueur au clair, on la refroidit jusqu'à ce qu'elle ne soit plus tiède, et on introduit le coton dans ce bain; après l'en avoir retiré, on le tord, on l'empile pendant douze à quinze heures, on le fait sécher à l'air, puis dans une étuve à 50° centigrades.

« Enfin, pour le fixage, on introduit le coton pendant quelques minutes dans un bain de craie chauffé à 50 degrés, ou bien on le plonge pendant plus ou moins de temps dans un bain froid bien faible de potasse ou de soude. Après le traitement dans l'un de ces deux bains et les lavages consécutifs, les fils ou les tissus sont prêts pour la teinture.

« M. A. Bance a introduit dans ces procédés plusieurs perfectionnements qui s'appliquent en particulier aux points suivants :

« 1° Substitution à l'huile tournante ordinaire d'une huile préparée artificiellement;

« 2° Dégraissage méthodique des fils ou des tissus huilés;

« 3° Extraction des matières grasses des bains d'huile;

« 4° Extraction de l'acide acétique des bains d'alumine employés.

§ XLVIII

« 1° *Préparation artificielle de l'huile tournante.* — Dans un chapitre spécial sur les huiles tournantes et artificielles, nous décrirons le procédé employé par M. Bance pour préparer une huile spéciale oxydée, à l'aide de l'huile de navette seule ou mélangée aux huiles de lin, de palme, de poisson, etc. (Voir § LXIII.)

§ XLIX

« 2° *Dégraissage des fils et tissus huilés.* — Cette opération s'exécute par le procédé de déplacement; les matières sont plongées dans des bains de plus en plus faibles, et, enfin, dans de l'eau pure. L'appareil le plus simple pour cet objet se compose de trois cuves rangées autour d'une grue; chacune de ces cuves est combinée avec un réservoir d'eau, pourvu d'un serpentin pour amener la vapeur, et d'un robinet de décharge. Maintenant, la cuve n° 1 contenant la liqueur de deux lavages, celle n° 2 d'un lavage, et celle n° 3 de l'eau pure, les fils ou tissus sont suspendus au moyen de la grue et dans un cylindre percé de trous, dans la cuve n° 1; puis, au bout d'une heure, en sont retirés et laissés égoutter. La lessive ainsi enrichie est, par une gouttière, écoulée dans la cuve d'extraction, et la cuve est aux deux tiers remplie d'eau. Le cylindre égoutté est, pendant une heure, suspendu dans la cuve n° 2, puis dans la cuve n° 3, tandis qu'à sa place, dans la cuve n° 2 on descend un autre cylindre chargé de nouveaux fils ou tissus huilés. Au bout d'une nouvelle heure, on enlève le cylindre du n° 3, on le laisse égoutter, on en retire le coton qu'il renferme et on introduit à sa place, dans la cuve n° 3, le cylindre de la cuve n° 2.

---

(1) *Divi-divi*, ou *Libi-divi*, ou *Libidibi*. — Gousses du *Cæsalpinia coriaria*, fam. des Papilionacées. — Provenances : Amérique du sud, Amérique centrale; — 30 à 35 pour 100 de tannin. — Donne lieu à un commerce important; en 1869 on en importa 22,000 tonneaux en Angleterre; en 1870, 29,000 tonneaux. — Le Divi-divi est employé dans le Honduras pour la fabrication d'une encre appelée *Nacascolo*. — Il se vend en Angleterre 12 livres sterling par tonneau (Bernardin).

(2) Feuilles et panicules florales du *Coriaria myrtifolia* (fam. des Coriariées) appelé aussi *Redoul*, *Redon*, *Sumac français*. — Provenance : Midi de la France (Bernardin). — *Fauvis*, — *Donzère*, — *Pudis* (Schützenberger).

§ L

« 3° *Extraction des matières grasses des bains de dégraissage.* — Les bains de dégraissage renferment des quantités notables d'huile et de carbonates alcalins; on a cherché à les utiliser pour le bain blanc ou pour les bains ultérieurs, mais, sous ces rapports, ils se sont montrés plus nuisibles qu'avantageux, parce qu'indépendamment des substances utiles, ils renferment aussi de grandes quantités de matières étrangères qui s'opposent à l'émulsion de l'huile et rendent difficile la fixation du bain d'huile. Aujourd'hui on les emploie presque généralement au premier bain de décreusage des cotons qu'on veut teindre, on utilise ainsi dans tous les cas leur richesse en alcali, mais on perd, par cette opération sans utilité, la matière grasse.

« Maintenant, pour récupérer tant les alcalis que la matière grasse, on peut opérer par deux méthodes différentes.

« Dans la première méthode, on fait passer à travers le bain de l'acide acétique en vapeur qui se dégage des pentes imprégnées d'acétate d'alumine lors de la dessiccation à l'étuve. Les matières grasses se séparent et peuvent, après ce dégraissage, être employées avec de l'huile nouvelle pour le bain d'huile, tandis que la solution qui reste, et est un acétate alcalin, peut être immédiatement utilisée pour transformer l'alun en acétate d'alumine.

« Suivant la deuxième méthode, les bains du serpentin d'oxydation (1), évaporés jusqu'au quart environ de leur volume, sont réunis dans un réservoir inférieur chauffé par la vapeur perdue et décomposés par une quantité de chlorure de sodium suffisante pour en séparer les matières grasses. Lorsque, par un vaporisage soutenu, il y a eu élimination complète, on laisse la lessive déposer, puis on la transporte dans un réservoir, d'où on la fait écouler dans la cuve pour premier dégraissage des cotons qui doivent être passés en teinture. Si les portions savonneuses doivent être employées au rosage des cotons teints en rouge turc, il faut, en traitant par la soude caustique, les transformer en savon caustique ou saturé. On peut aussi, par l'acide sulfurique et par les moyens connus, séparer les matières grasses.

§ LI

« 4° *Extraction de l'acide acétique des bains d'alun.* — Les fils ou tissus de coton sont introduits dans un bain d'acétate d'alumine. Ce bain est préparé suivant l'intensité qu'on veut donner au rouge avec 24 à 40 kilogrammes d'alun ou une quantité correspondante de sulfate d'alumine exempt de fer, qu'on dissout, à 45° centigrades, dans 250 litres de la solution d'acétate de soude indiquée précédemment et qu'on rapproche de 2°.5 à 4° Baumé. — Après ce bain, ces cotons sont abandonnés pendant un ou deux jours, puis séchés à 60° centigrades, en maintenant, à l'aide d'un ventilateur, l'air en mouvement. Lorsque l'air est saturé, on le chasse par le ventilateur dans les bains de dégraissage ou dans une solution concentrée de soude ou de potasse. On répète cette opération jusqu'à dessiccation complète et enfin on sature l'air avec de la vapeur d'eau pour chasser du bain la majeure partie de l'acide acétique. Après la dessiccation, on enlève le fil ou le tissu pour compléter le fixage par un bain de fiente et de craie, ou de verre soluble (silicate alcalin), on tord avec soin, on essore au centrifuge, et le coton est prêt à mettre en teinture »

Comparant, sous le rapport des frais, son nouveau procédé avec l'ancien, M. Bance calcule que tous les frais pour teindre en rouge turc 300 kilogrammes de coton, d'après l'ancien procédé, s'élèvent à 876 fr. 20, et, d'après le nouveau, à 741 fr. 45, de façon qu'il y a en faveur du dernier une différence de 134 fr. 75.

§ LII

RENSEIGNEMENTS SUR LA TEINTURE EN ROUGE TURC, EN RUSSIE

Avant de résumer la teinture en rouge turc, d'après les errements suivis de nos jours et

(1) De l'appareil employé par M. Bance pour oxyder l'huile, et qui sera décrit dans la troisième partie de ce travail (§ LXIII).

indiqués par M. Schützenberger, nous donnerons quelques renseignements sur la fabrication russe, renseignements que nous devons à l'obligeance d'un de nos amis, M. Achille Bulard, depuis quelques années directeur d'une importante teinturerie à Moscou.

Les procédés généralement suivis en Russie pour la teinture en rouge d'Andrinople sont, pour le fil, le procédé d'Elberfeld; pour les tissus, le procédé pratiqué en Suisse.

L'huile employée est l'huile tournante de Messine et de Calabre. Cependant quelques teinturiers, M' N.-J. Baranoff, par exemple, emploient, au lieu d'huile, une graisse animale.

Partout, en Russie, on emploie le sang.

Comme garance, on emploie la *marena* (1) et la *garancine* extraite de cette *marena*. — Aujourd'hui la garance et ses dérivés industriels sont en partie remplacés, en Russie comme d'ailleurs dans la plupart des teintureries de France et d'Allemagne, par l'*alizarine* et la *purpurine artificielles*, dérivées de l'anthracène.

Les meilleures racines sont celles de *Couba* (2) et d'Orient; les inférieures viennent de *Kislair* (3) et de *Jeksaiesk* (4) et servent à frauder les premières.

La *marena* est seulement cultivée dans le Caucase; on cultive aussi la garance à *Chiva* (5).

Les débouchés des fils et tissus teints en rouge turc sont la Russie elle-même et l'Asie centrale. (Voir *Première partie*, fin du paragraphe II.)

§ LIII

Résumons la marche généralement suivie de nos jours, par la description sommairement faite par M. Schützenberger dans son *Traité des matières colorantes* (1867).

« Les pièces, blanchies comme à l'ordinaire, sont foulardées dans une émulsion d'huile tournante et de carbonate alcalin.

« L'huile d'olive, dite *tournante*, se caractérise par la facilité avec laquelle elle s'émulsionne avec les alcalis et les carbonates alcalins, et par la persistance de l'émulsion. C'est même ainsi que l'on apprécie ses qualités dans les fabriques.

« Il semble qu'il est utile d'ajouter au bain blanc une certaine proportion de crottin de mouton ou de fiente de vache. Cette addition, faite dans le but, soi-disant, d'animaliser le tissu et de le rapprocher ainsi des fibres animales, peut être favorable parce que les éléments des produits excrémentitiels des herbivores concourent à favoriser l'altération du corps gras.

« Quoi qu'il en soit, le tissu ainsi foulardé et matté en bain blanc, uniformément imprégné d'huile tournante, de carbonate alcalin et des éléments solubles du crottin, est desséché à l'étuve chaude, puis exposé sur le pré; ou, si le temps est beau, on peut le sécher directement au soleil. — Dans ces conditions de température, par l'action de l'air, de la lumière, de l'humidité, et avec le concours des carbonates alcalins, on voit s'opérer cette transformation mystérieuse et dont le sens nous échappe. »

Généralement, on n'arrive pas, par un seul passage en bain blanc, suivi d'une dessiccation et d'une exposition, à fixer la dose nécessaire de mordant organique. Cette opération doit être répétée plusieurs fois. Un tissu suffisamment préparé doit, après avoir été dégraissé par un foulage en carbonate de soude, attirer en bain de sumac assez de principe tinctorial, pour prendre en acétate d'alumine une teinte jaune bien nourrie.

« Le dégraissage qui suit les opérations de l'huilage a pour but d'éliminer les parties du corps gras non modifiées et celles qui, modifiées, n'adhèrent pas à la fibre. En foulant en solution de carbonate alcalin, on obtient une émulsion employée sous le nom de *vieux bain*

---

(1) Le nom de *Marena* vient du mot russe *Marënnoï*, qui veut dire *chauffé*, parce qu'on échauffe les racines de garance dans des fossés.

(2) *Couba* ou *Kouba*. Ville russe, dans le Daghestan, sur le Coudial-Tchaï. Chef-lieu du Daghestan, 4,000 habitants environ.

(3) *Kislair*. — Voir la note Kislar ou Kizliar.

(4) *Jeksaiesk*?

(5) *Chiva*, ou *Kiva*, ville russe du Turkestan, capitale de l'ancien kannat de ce nom, 6,000 habitants.

blanc, et qui sert plus avantageusement à l'huilage de nouvelles pièces, probablement parce qu'il renferme déjà une forte proportion d'huile plus ou moins altérée.

« Vient ensuite l'opération du mordançage. La précipitation de l'alumine est ici facilitée par l'attraction exercée par la matière organique. On peut ou plaquer en acétate d'alumine, sécher, fixer à la chambre chaude, bouser à la manière ordinaire, ou donner d'abord un passage en bain astringent (noix de galle, sumac), puis un passage en alun, dessécher et passer en craie pour saturer l'alun, et favoriser la précipitation de l'alumine qui, sans cela, ne serait pas complète.

« Quelquefois on réunit dans le même bain la noix de galle et l'alun.

« On teint en garance, ou en fleur. Dans le premier cas, on ajoute souvent au bain de teinture de la craie, du sang de bœuf, de la colle ou encore du sumac. Souvent on teint en deux fois, en faisant suivre la première opération d'un dégorgeage et d'un second mordançage.

« On avive plusieurs fois (deux à trois fois) toujours en chaudière close, à l'ébullition et à une pression déterminée.

« Le premier avivage se donne dans un bain de savon et de carbonate de potasse; les deux autres dans un bain de savon et de sel d'étain, ou de savon, de carbonate de potasse et de sel d'étain. »

APPENDICE DE LA DEUXIÈME PARTIE

Nous terminons cette deuxième partie de notre travail en donnant les analyses immédiates centésimales des principales substances employées dans la fabrication en rouge d'Andrinople, ces analyses se rattachant aux diverses théories de cette teinture :

BOUSE DE VACHE

	D'après Morin (1833).	D'après Perrot.
Eau	70	69.58
Bubuline (bile)	1.60	
Matière biliaire (amer)	0.60	1.02
Résine verte et acides gras (butirique, oléique et margarique)	1.52	
Albumine coagulée	0.40	0.63
Matière fibreuse	24.08	26.39
Matières salines et perte	2	2.38
	100.20	100.00

BILE, OU FIEL DE BŒUF

D'après Berzélius.		D'après Thénard.	
Biline, acide fellique, graisse biliaire, etc.	8.00	Résine (choline ou cholestérine)	3.00
Mucus de la vésicule	0.30	Matière jaune	0.5
Alcali combiné à la biline, etc.	0.41	Substance particulière, dite *Picromel*	7.5
Sel marin, lactate alcalin, matières extractiformes, etc.	0.74	Soude	0.5
Phosphates de soude et de chaux	0.11	Sels minéraux	0.9
Eau	90.44	Eau	87.6
	100.00		100.00

SANG DE BŒUF

D'après Baumhauer (1845).		D'après Marcet.	
Matières du sérum.		*Sérum.*	
Albumine	6.207	Albumine	7.9990
Matière extractive	2.143	Osmazône et lactate de soude	0.6175
Graisse	0.015	Chlorures de potassium et de sodium	0.2565
Cendres	0.654	Matière analogue à la salive et soude	0.1520
Matières du caillot.		Eau	90.5000
Fibrine	0.756	Perte	0.4750
Hématopsine	2.519		100.0000
Graisse	0.004		
Cendres	0.005		
Eau et perte	87.697		
	100.000		

JAUNE D'ŒUF.

(Voir la composition. — Troisième partie. — *Huiles*, procédé Persoz père)

NOIX DE GALLE

D'après Guibourt.

Acide tannique (tannin)	65
— gallique	2
— ellagique et lutéo-gallique	2
Chlorophylle et huile volatile	0.7
Matière brune extractive	2 5
Gomme	2.5
Amidon	2.5
Ligneux	10.5
Sucre, *Albumine*, Sels divers, Eau	1.3
Eau	11.5
	100.00

(*La suite à la prochaine livraison.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 20 mars. — Sur la première méthode de Jacobi pour l'intégration des équations aux dérivées partielles du premier ordre ; par M. J. Bertrand.

— Sur la limite inférieure que l'on doit attribuer à l'admission dans une machine à vapeur. Note de M. H. Resal.

— Sur les ouragans nommés *fœhn* en Suisse. Note de M. Faye.

— Note sur un appareil propre à déterminer l'intensité et la loi du développement des pressions dans l'âme des bouches à feu par rapport au temps ; par M. le général A. Morin.

— Dosages des nitrates et de l'ammoniaque dans l'eau de la Seine, prise le 18 mars 1876 au-dessus du pont d'Austerlitz. Note de M. Boussingault. — L'analyse a démontré que, dans 1 litre d'eau, il y a :

Ammoniaque	0gr.00033
Acide nitrique	0gr.00120, représentant 0gr.0022 de nitrate exprimés en nitrate de potasse.

En 1857, dans de l'eau de Seine puisée au pont d'Austerlitz, on a trouvé dans 1 litre :

Ammoniaque	0gr.00012
Acide nitrique (moyenne de onze observations faites à diverses époques de l'année)	0gr.0056, équivalant à 0.0105 de nitrate de potasse.

Ainsi, dans la crue extraordinaire à laquelle nous assistons, l'eau de Seine, le 18 mars, paraîtrait renfermer notablement plus d'ammoniaque et moins de nitrate que dans les années 1856, 1857 et 1859.

1 litre d'eau de Seine, puisée le 18 mars, tenait 0gr.210 de matière en suspension.

Comme terme de comparaison, je rappellerai que, dans 1 litre d'eau du Rhin, prise à Lauterbourg en 1857-1858, j'ai trouvé :

Ammoniaque	0gr.0002 à 0gr.0005
Acide nitrique	0gr.0011, équivalant à 0.0020 de nitrate de potasse.

L'eau de fleuve la plus riche en nitrates qui ait été examinée dans mon laboratoire est celle du Nil, puisée en 1859 et parvenue à Paris dans un parfait état de conservation. Quatre analyses, exécutées avec le concours de M. Barral, ont donné, pour 1 litre :

Acide nitrique..... 0gr.004, équivalant à 0gr.0075 de nitrate de potasse.

D'après les renseignements recueillis sur le débit du Nil par le maréchal duc de Raguse dans son voyage en Égypte, ce fleuve porterait chaque jour à la mer une quantité considérable de salpêtre.

— Sur le débit de la Seine et sur la crue du 17 mars 1876; par M. Belgrand. — D'après ce que vient de dire M. Boussingault, l'eau de la crue de la Seine, qui s'écoule en ce moment, contenait par mètre cube, le 18 mars courant :

Ammoniaque..... 0gr.33
Acide nitrique..... 1gr.20

M. l'inspecteur général Poirée a donné les débits de la Seine correspondant aux niveaux observés à l'échelle du pont de la Tournelle. En appliquant ces données à la crue actuelle, la Seine débitait le 18 mars :

Par seconde..... 1,661 mètres cubes,
Ou par vingt-quatre heures..... 143,510,400 —

Elle a donc entraîné à la mer le 18 mars :

Un poids d'ammoniaque qu'on peut évaluer à... 143,510,400 × 0gr.33 = 47,358 kilogrammes
Et un poids d'acide nitrique de..... 143,510,400 × 1gr.20 = 182,212 —

Il sera facile de calculer le poids correspondant à chaque jour de la crue lorsqu'elle sera entièrement écoulée.

Puisque M. le président a bien voulu me donner la parole, j'en profiterai pour compléter ce que j'ai dit lundi dernier de cette grande crue.

Elle est par sa hauteur la troisième du siècle.

La crue du 3 janvier 1802 a atteint, à l'échelle du pont de la Tournelle, la cote 7m.45
Celle du 2 mars 1807..... 6m.70
Celle du 17 mars 1876..... 6m.50
Vient ensuite celle du 10 octobre 1836..... 6m.40
La crue du 18 octobre 1872 est restée bien au-dessous de ces niveaux, elle n'a pas dépassé la cote..... 5m.95

M. Poirée a calculé la portée par seconde de la crue du 26 décembre 1740, qui par sa hauteur est la deuxième de celles que nous connaissons. Elle a atteint, au pont de la Tournelle, 7m.91, suivant cet ingénieur, et débitait par seconde à cette hauteur 2,110 mètres cubes.

Dans ses plus basses eaux, la portée de la Seine tombe par seconde à 40 mètres cubes.

Le rapport entre ces deux nombres est 52. La Seine, dans ses plus grandes crues, débite 52 fois plus d'eau qu'à l'étiage.

— Sur de nouvelles raies du calcium. Lettre de M. Lockyer à M. Dumas. — Quand nous dissocions, par exemple, le chlorure de calcium à un faible degré, nous obtenons une raie de calcium, celle qui est dans le bleu, et un spectre presque complet de chlorure non dissocié. A mesure que la dissociation du chlorure avance, la raie dans le bleu, qui est la véritable raie du calcium, devient plus brillante, et le spectre du chlorure disparaît graduellement. J'admets que l'expérience a été faite à une température basse. Maintenant, si nous employons un arc électrique, nous obtenons dans le bleu cette ligne extrêmement développée, et en même temps dans le violet deux nouvelles raies qui occupent la position des deux lignes H dans le spectre du soleil. Ce qu'il y a de remarquable, c'est que la raie dans le bleu est beaucoup plus épaisse et beaucoup plus brillante que les deux raies dans le violet, quand nous employons l'arc électrique, par exemple, produit par 30 éléments de Grove; tandis que la raie bleue est représentée très-faiblement dans le soleil, et que les deux raies violettes sont les plus épaisses de tout le spectre solaire. Entre la température que nous produisons et celle du soleil, il y aurait donc précisément une différence qui serait, à l'égard du spectre du calcium, ce que sont

pour le spectre du chlorure de calcium les différentes températures que nous pouvons produire. Pour vérifier ce fait, j'ai exécuté récemment une série d'expériences sur le calcium, en employant d'abord une petite batterie et une petite bobine, et ensuite une grande batterie et une grande bobine; et, pour mettre le fait hors de doute, j'ai photographié les résultats. Je trouve qu'avec la petite bobine, je puis obtenir une photographie qui ne contient que la raie dans le bleu, sans aucune trace de raie dans le violet, et qu'avec la plus grande bobine et la plus grande batterie, je puis avoir une photographie contenant les raies du violet sans aucune trace de raie dans le bleu, et je trouve qu'en variant la surface de la batterie, je puis obtenir un spectre semblable au spectre d'absorption du calcium dans le soleil. Ces résultats s'accordent si complétement avec ceux de la dissociation d'un sel de calcium, que je me suis demandé si nous ne sommes pas ici en présence d'une dissociation du calcium lui-même. Naturellement on ne peut pas déterminer, quant à présent, si nous avons un groupe moléculaire plus inférieur de calcium ou si le calcium lui-même est une combinaison de deux sous-éléments distincts, si l'on peut s'exprimer ainsi. Il semble que nous ne pouvons entreprendre de résoudre cette question qu'en photographiant les raies du calcium (H^1 H^2) dans les différentes étoiles. Si nous trouvons qu'elles présentent toujours la même épaisseur et la même intensité relatives, il y aura une grande présomption que nous sommes en présence d'une décomposition du calcium, ou, en d'autres termes, nous aurons établi qu'un spectre à raies est un spectre dû à différents ordres de groupement moléculaire. Si, d'un autre côté, nous trouvions que l'épaisseur et l'intensité de ces raies varient, il serait difficile d'expliquer le phénomène, à moins que nous n'admettions que le calcium, au lieu d'être un élément, est réellement composé de deux substances.

— Mesures actinométriques au sommet du Mont-Blanc. Note de M. J. Violle.

— Sur l'éclosion prochaine des œufs d'hiver du Phylloxera; par M. Balbiani. — L'éclosion de l'œuf d'hiver du Phylloxera de la vigne constitue la dernière phase qu'il nous reste à observer pour connaître l histoire complète de l'évolution annuelle de l'ennemi de nos vignobles. Sous la latitude de Paris, l'éclosion de l'œuf d'hiver du Phylloxera du chêne a lieu dans la première quinzaine d'avril, on peut donc s'attendre que celui de la vigne ne tardera pas à se faire. Je ne saurais donc trop demander le concours de toutes les personnes placées dans des conditions favorables pour surprendre cette évolution et en étudier les suites.

L'importance du rôle joué par l'individu sorti de l'œuf d'hiver ne rend que plus regrettable la difficulté des observations qui le concernent. La recherche des œufs d'hiver entre les lamelles d'écorce, longue et pénible en tous temps, devient particulièrement difficile à l'époque actuelle de l'année, où l'observateur n'a plus pour se guider, comme en automne, la présence, sous ces mêmes écorces, des individus ailés et de leur progéniture sexuée, source et origine des œufs d'hiver et de la génération printanière qui en provient. Ces œufs sont rares d'une extrême petitesse, et tranchent à peine, par leur coloration sombre, sur le fond brun des lamelles corticales : ce sont autant de circonstances qui les rendent presque impossibles à découvrir à cette époque de l'année et qui ont conduit, mais bien à tort, quelques personnes à douter de leur existence.

Il n'en sera probablement pas de même de la jeune progéniture qui en naîtra. Celle-ci, colorée suivant toute vraisemblance en jaune pâle, comme toutes les autres formes de l'espèce pendant le jeune âge, pourra être plus facilement aperçue à la surface des écorces. En les suivant dans leurs pérégrinations au sortir de l'œuf, on les verra probablement se diriger vers la partie inférieure du cep, en franchir le collet et venir se fixer sur les premières radicelles naissant de cette partie de la souche. Plus tard, on retrouvera sur ces mêmes radicelles les petites colonies qu'ils auront formées par leur multiplication, et ce n'est qu'à une époque plus tardive encore que des émigrants se détacheront de celles-ci pour aller peupler à leur tour les parties plus profondes du système radiculaire.

— Action physiologique de l'*Amanita muscaria* ou fausse oronge; phénomènes généraux de l'empoisonnement; effets de ce poison sur les organes de la circulation, sur ceux de la respiration et les troubles de la calorification, par M. A. Alison. — La partie importante de cette note nous paraît être l'action favorable de l'atropine pour combattre les effets toxiques produits par l'*Amanita muscaria*.

— Sur les moyens employés pour l'éducation et l'instruction des sourds-muets par la méthode d'articulation; par M. Magnat. — J'ai pu m'assurer que la méthode que j'emploie est celle qui fut employée au XVIII^e^ siècle par Jacob Rodrigues Pereire, et qui fut l'objet d'un rapport de Buffon. Depuis cette époque, cette méthode a été répandue partout, excepté en France, où prévalaient les idées de l'abbé de l'Épée. Pendant longtemps, la méthode d'articulation fut regardée comme une invention allemande, tandis que les procédés de l'abbé de l'Épée constituaient la méthode dite française.

Dans ces derniers temps, je fus conduit inopinément à connaître les travaux de Pereire et je ne fus pas peu surpris de constater une étroite parenté entre sa méthode et la mienne.

On peut comprendre les raisons qui me font invoquer ce nom de Pereire et qui m'autorisent à me placer sous la glorieuse égide de Buffon.

La méthode que j'emploie consiste à remettre en état l'organe vocal.

Il nous faut d'abord faire fonctionner ce qu'on peut nommer la soufflerie, c'est-à-dire les poumons; le volume d'air étant lancé avec force par la poitrine, je parviens à faire vibrer les cordes vocales, ce qui me donne la voix, mais non la voix articulée ou la parole. Ce n'est que la matière première, pour ainsi dire, qu'il faut en quelque sorte modeler à l'aide de la langue, des dents, des lèvres, de toutes les parties de la bouche en un mot.

Voilà le son produit, mais en quelque sorte un son brut qu'il faut tranformer en voyelles en modifiant l'ouverture de la bouche et la disposition des lèvres. Après les voyelles viennent les consonnes, dans l'ordre des difficultés que présentent leur articulation, puis enfin les syllabes et les mots.

— M. Laussedat prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place d'Académicien libre, laissée vacante par le décès de M. Seguier.

— Impossibilité de l'équation $x^7 + y^7 + z^7 = 0$. Note de M. P. Pepin.

— Sur la conduite des chronomètres. Mémoire de M. Rouyaux.

— Solution géométrique du problème de la détermination du lieu le plus probable du navire, etc., par M. H. Bertot.

— Influence de la température sur l'aimantation, par M. J.-M. Gaugain.

— Sur une roche intercalée dans les gneiss de la Mantiqueire (Brésil). Note de M. H. Gorceix, présentée par M. Descloizeaux.

— Réponse à deux critiques de M. Faye; par M. H. Hildebrand Hildebrandsson. — Réfutation complète de tout ce qu'a avancé M. Faye, aussi l'auteur termine-t-il sa réponse par ces mots : « Tous ces faits sont en contradiction avec les idées de M. Faye. »

Séance du 27 mars. — Influence des variations de pression sur la marche des chronomètres, par M. Ivon-Villarceau.

— Sur les petits mouvements d'un fluide incompressible dans un tuyau élastique; par M. H. Résal.

— Observations de température faites au Muséum d'histoire naturelle pendant l'année 1875, avec des thermomètres électriques placés dans l'air ainsi que sous des sols gazonnés et dénudés; par MM. Becquerel.

— Sur les allures comparées du thermomètre et du baromètre durant la tourmente de mars 1876; par M. Ch. Sainte-Claire Deville.

— Remarque à propos de la dernière communication de M. Lockyer sur de nouvelles raies du calcium; par M. Ch. Sainte-Claire Deville. — La curieuse expérience signalée par M. Lockyer dans sa Lettre à M. Dumas sur la propriété qu'aurait le calcium de présenter deux systèmes de raies distincts, suivant l'énergie des batteries qu'on lui applique, pourrait offrir aux minéralogistes un intérêt capital.

En effet, dans la série des leçons que j'ai professées au Collége de France, et que j'ai résumées dans un *Essai sur la répartition des corps simples dans les substances minérales naturelles*, j'ai établi que les éléments électro-positifs des combinaisons naturelles n'entrent pas indifféremment dans ces combinaisons; que quelques-uns de ces corps appartiennent, en quelque sorte, virtuellement, à un groupe de minéraux déterminé atomiquement et cristallographiquement, et sont, au contraire, toujours étrangers à d'autres groupes, même très-voisins; mais

je montrais qu'il existe le plus souvent, entre deux groupes voisins, deux minéraux appartenant respectivement à chacun des deux groupes, et caractérisés par un même élément basique, jouant seul ce double rôle, et auquel j'ai donné le nom de *corps limite* ou *corps pivot*.

Or, de tous les corps simples, c'est le calcium qui joue le plus ordinairement ce rôle singulier, ainsi qu'on peut s'en assurer, en parcourant les exemples cités dans mon Mémoire. Cette propriété remarquable de pouvoir appartenir, à la fois, à des types différents est-elle liée, dans le calcium, à sa double manière d'être sous l'influence des dissociants? En sera-t-il de même pour le titane, le fer, etc., qui semblent aussi, dans la nature minérale, jouer, en quelque sorte, le rôle de Protées?

Je soumets ces questions à l'attention de notre savant correspondant.

— Expériences sur la schistosité des roches et sur les déformations des fossiles, corrélatives de ce phénomène; conséquences géologiques de ces expériences. Note de M. Daubrée.

— Reproduction de l'Amblystome, observée au Muséum; note de M. Blanchard. — L'*Amblystome* du Mexique, forme adulte des *Axototes*, vient de pondre, pour la première fois, dans la ménagerie du Muséum. — Qu'on se le dise! Le fait a une importance considérable, car il met à néant les idées qui ont pu surgir relativement à la stérilité des Batraciens parvenus à l'état adulte, qui se montrent d'une extrême fécondité, tant qu'ils demeurent dans la condition des larves.

— Suite des observations des protubérances solaires pendant le second semestre de 1875. Lettre du P. Secchi à M. le secrétaire perpétuel. — Encore des frais pour le *Compte-rendu*.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un correspondant pour la section de géométrie, en remplacement de feu M. Quetelet.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 53,

M. Borchardt obtient.....	25	suffrages.
M. Spottiswoode.....	21	—
M. Catalan.....	3	—
M. Brioschi.....	2	—
M. l'abbé Aoust.....	1	—

Il y a un bulletin blanc.

Aucun des candidats n'ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, il est procédé à un second tour de scrutin ;

M. Spottiswoode obtient.....	26	suffrages.
M. Borchardt.....	25	—
M. Catalan.....	1	—

Aucun des candidats n'ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, il est procédé à un troisième tour de scrutin :

M. Spottiswoode obtient.....	28	suffrages.
M. Borchardt.....	24	—

M. Spottiswoode, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

— Rapport sur un Mémoire de M. Bourgoin, présenté à l'Académie sous le titre de : *Recherches sur la série succinique;* par MM. Cahours et Berthelot, rapporteur. Nous allons publier ce rapport on ne peut plus intéressant dans sa brièveté :

L'Académie nous a chargés, M. Cahours et moi, d'examiner un travail présenté par M. Bourgoin, professeur agrégé à l'École de pharmacie, et relatif à l'étude de la série succinique.

L'acide succinique est l'un des composés les plus intéressants de la chimie organique, tant par ses caractères propres et par la simplicité de sa composition que par les composés dont il dérive ou qui peuvent être formés par son intermédiaire.

Obtenu d'abord par la distillation du succin, et déjà connu au moyen âge, l'acide succinique fut retrouvé depuis dans divers végétaux; on sait que M. Pasteur l'a rencontré même dans le vin et parmi les produits accessoires de la fermentation alcoolique.

Sa formation artificielle fut d'abord obtenue par l'oxydation des corps gras et du blanc de baleine, c'est-à-dire par la destruction de composés plus compliqués; mais c'est à MM. Piria et Dessaignes que nous devons les premières expériences qui ont établi des relations simples entre l'acide succinique et les composés organiques renfermant le même nombre d'équivalents de carbone; ils ont préparé l'acide succinique en 1847 et 1850, tant en oxydant l'acide butyrique par l'acide nitrique qu'en réduisant le malate de chaux et l'asparagine, autre dérivé malique, par la fermentation. L'acide succinique se trouvait ainsi rattaché, d'une part, à l'acide butyrique, vis-à-vis duquel il offre les mêmes relations que l'acide oxalique à l'égard de l'acide acétique; et, d'autre part, à l'acide malique, l'un des acides organiques les plus importants et les plus répandus dans la végétation. Les travaux de MM. Dessaignes, Schmitt et Kekulé, il y a seize ans, donnèrent une netteté et une généralité plus grande à ces relations, en établissant que l'action réductrice de l'acide iodhydrique transforme à volonté l'acide tartrique en acide malique, et l'acide malique en acide succinique. Ces trois acides ne diffèrent les uns des autres que par une proportion décroissante d'oxygène. Disons encore que l'un de nous, par une action réductrice plus énergique du même agent, a transformé récemment l'acide succinique en acide butyrique, ce qui complète le cycle des métamorphoses.

C'est ainsi que l'on fut conduit à la synthese des acides malique et nitrique, réalisée en 1860 au moyen des dérivés bromés de l'acide succinique, par MM. Perkin et Duppa, l'une des plus belles découvertes de notre temps; car elle a montré comment les acides naturels contenus dans les végétaux peuvent être changés les uns dans les autres et même formés synthétiquement.

La synthèse totale de ces trois corps dépendait dès lors de celle de l'acide succinique, qui fut elle-même effectuée par M. Maxwell Simpson, au moyen de l'éthylène et de son dérivé cyanique.

Nous n'avons pas l'intention de retracer ici l'histoire complète de ces découvertes, non plus que celle des travaux dont l'acide succinique a été l'objet; mais les renseignements qui précèdent nous ont paru nécessaires pour bien marquer la place de l'acide succinique et l'importance des travaux dont il peut être l'objet. Ceux de M. Bourgoin ajoutent, à notre avis, un grand nombre de faits importants et nouveaux à l'histoire théorique et pratique de l'acide succinique.

En effet, M. Bourgoin a étudié les conditions dans lesquelles on peut changer directement l'acide succinique en acide malique, acide que l'on obtient aussi par la déshydratation de l'acide malique. L'examen de ces conditions l'a conduit à la découverte de deux acides nouveaux, les acides oxymaléique et dioxymaléique, corps bien définis, nettement cristallisés, et dont l'existence étend sur ce point le domaine de la théorie.

Cette découverte se rattache elle-même à celle de l'acide tribromosuccinique, et à l'étude de ses dérivés, parmi lesquels l'auteur signale un nouveau bromure d'étylène bromé, isomérique avec deux corps déjà connus, et dont la formation fournit une nouvelle vérification des relations entre l'acide succinique et l'éthylène.

En résumé, M. Bourgoin a apporté de nombreuses et importantes contributions à l'étude de la série succinique; il a enrichi la science d'observations nombreuses exécutées avec beaucoup de sagacité, de soin et de précision, et exposées avec une grande clarté d'idées et de style.

Nous proposons à l'Académie de donner son approbation au Mémoire de M. Bourgoin, et de vouloir bien en autoriser l'insertion dans le *Recueil des savants étrangers*.

Les conclusions de ce rapport sont mises aux voix et adoptées.

— Emploi du coaltar et des sulfocarbonates contre le Phylloxera; par M. DE LA VERGNE. Toujours mêmes coups de chapeau en faveur des sulfocarbonates. Succès obtenu, mais... concluant, comme toujours, à l'abandon du procédé et à l'essai d'une autre méthode.

— Théorie analytique des mouvements des satellites de Jupiter. Mémoire de M. SOUILLART.

— Résultats des mesures actinométriques au sommet du mont Blanc. Note de M. J. VIOLLE. (Suite.)

— Vitesse du flux thermique dans une barre de fer. Mémoire de M. C. DECHARME.

— Étude de la lumière stratifiée. Mémoire de M. NEYRENEUF.

— Les éléphants du mont Dol; essai d'organogénie du système des dents mâchelières des mammouths. Note de M. Sirodot.

— Recherches photomicrographiques sur la transformation du collodion dans les opérations photographiques; par M. S. Girard.

— M. Bourbouze demande l'ouverture d'un paquet cacheté déposé par lui le 28 novembre 1870, et ayant pour titre : *Sur les communications à distance par les cours d'eau.*

— La Société royale toscane d'horticuture a chargé par un vote unanime son président, M. Parlatore, de transmettre à l'Académie l'expression de ses sympathies, à l'occasion de la perte que la science vient d'éprouver en la personne de M. Adolphe Brongniart, un des plus grands botanistes du siècle.

— M. Piorry prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place devenue vacante dans la section de médecine et de chirurgie, par le décès de M. Andral.

— Sur les conditions d'intégrabilité immédiate d'une expression aux différentielles ordinaires d'ordre quelconque. Note de M. A. Pujet.

— Suite du Mémoire de M. P. Pepin, présenté par M. Hermite.

— Sur les échanges d'ammoniaque entre les eaux naturelles et l'atmosphère; par M. Th. Schloesing.

— Sources d'oxyde de carbone; nouveau mode de préparation de l'acide formique très-concentré; par M. Lorin.

— Sur la constitution du canal excréteur de l'organe hermaphrodite dans le *Leucochra candidissima*, etc.; par M. E. Dubreuil.

— Des rapports qui existent, chez le chien, entre le nombre des dents molaires et les dimensions des os de la face; par M. H. Toussaint.

— M. Hermite fait hommage à l'Académie, au nom de M. Paul du Bois-Reymond, professeur à l'Université de Tübingue, d'un Mémoire intitulé : *Recherches sur la convergence et la divergence des formules de représentation de Fourier.*

— M. le baron Larrey présente, de la part de M. Barnes, chirurgien général de l'armée américaine, un volume compacte, en anglais, de 1,000 pages, intitulé : *Choléra épidémique de 1873 aux États-Unis*, et un autre ouvrage de M. George Otis : *Sur un plan de transport sur les voies ferrées des soldats blessés en temps de guerre*, etc.

— M. E. Bazin adresse un procédé de préparation économique de la soude caustique.

Séance du 3 avril. — Sur le déplacement des raies dans les spectres des étoiles, produit par leur mouvement dans l'espace; par le P. Secchi.

— Observations des taches du Soleil, faites à l'observatoire de Toulouse en 1874 et 1875. Note de M. F. Tisserand.

— M. W. Spottiswoode, nommé correspondant pour la section de géométrie, adresse ses remerciements à l'Académie.

— M. A. Vulpian prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place laissée vacante dans la section de médecine et de chirurgie, par le décès de M. Andral.

— M. J. François demande à son tour à être classé parmi les caudidats pour la place d'académicien libre de M. Seguier.

— La Société industrielle de Mulhouse invite les membres de l'Académie à assister à la fête qu'elle compte célébrer au mois de mai prochain, à l'occasion du cinquantième anniversaire de sa fondation. — Il y aura de bonnes poignées de main.

— Recherche de l'alcool vinique dans les mélanges, et notamment en présence de l'esprit de bois; par MM. Alf. Riche et Ch. Bardy. — Nous publierons cette Note *in extenso.*

— Sur les spermaties des ascomycètes, leur nature, leur rôle physiologique. Note de M. Max. Cornu.

— M. Ville adresse un mémoire manuscrit sur les puits artésiens de la province d'Alger.

— M. Lailler écrit qu'il avait songé avant M. Isidore Pierre à utiliser la matière colorante des fruits du mahonia. — Après?

— Comité secret à quatre heures. — Séance levée à six heures.

Séance du 10 avril. — Le dernier *Compte-rendu*, qui n'avait pas annoncé la mort de M. Balard, répare cette omission en tête de son numéro d'aujourd'hui :

« Dans la séance du lundi 3 avril, M. le Président a annoncé à l'Académie la perte douloureuse qu'elle avait faite dans la personne de M. Balard, membre de la section de chimie, dont les obsèques venaient d'avoir lieu le jour même. M. Balard appartenait à l'Académie depuis l'année 1844.

« La séance publique a été levée immédiatement après le dépouillement de la correspondance. »

M. Balard était un chimiste très-aimé et qui laisse des regrets unanimes. C'est un véritable deuil pour la science, qu'il servait avec dévouement et qu'il aimait passionnément. C'était, en outre, un excellent homme, d'un grand bon sens, libéral et ne se mêlant pas aux choses de la politique. Chimiste de l'école de Vauquelin et de Serullas, il avait fait preuve d'une grande perspicacité dans la découverte du brome, qui a illustré son nom et qui lui a valu tant de croix et plus de chaires qu'il ne pouvait en servir, car il fut obligé d'abandonner un jour celle de la Sorbonne.

Voici en quels termes Cuvier analyse son travail, dans son Compte-rendu des travaux de l'année 1826, car à cette époque les *Comptes-rendus* hebdomadaires de l'Académie n'existaient pas, et il fallait attendre une année entière pour avoir le travail du secrétaire perpétuel :

On se souvient de la découverte de l'iode, faite en 1813, dans le varec, par M. Courtois, et des propriétés remarquables que MM. Gay-Lussac et Humphrey-Davy ont reconnues à cette substance.

M. Balard, préparateur de la Faculté des sciences de Montpellier, en traitant par le chlore la lessive des cendres de fucus et l'eau-mère des salines, et en y ajoutant de la solution d'amidon, comme on le fait pour y reconnaître l'iode, s'aperçut qu'outre la matière bleue, produite par l'union de l'iode et de la solution d'amidon, il se montrait une matière d'une odeur vive et d'un jaune orangé, d'autant plus intense que le liquide qu'il observait était plus concentré. En versant sur le mélange de l'acide sulfurique étendu d'eau, enfin en recueillant encore les vapeurs qui se dégagent, ses propriétés semblent annoncer un principe particulier. On peut obtenir séparément cette matière, soit en distillant l'eau-mère après l'action du chlore, et en condensant par le froid les vapeurs rutilantes qu'elle fournit, soit par un procédé plus compliqué mais plus productif, en l'enlevant à l'eau par l'éther, à l'éther par la potasse, en mêlant cette potasse avec du peroxyde de manganèse (1). En masse, elle paraît d'un rouge foncé; sa liquidité se conserve jusqu'à 18 degrés au-dessous du point de congélation; elle est très-volatile et bout à 47 degrés; son odeur ressemble beaucoup à celle du chlore; sa densité est triple de celle de l'eau; dissoluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther, elle détruit les couleurs comme le chlore et se comporte de même avec l'hydrogène et avec l'oxygène, avec les oxydes alcalins. Combiné avec le gaz hydrogène percarburé, il contient un liquide oléagineux d'une odeur éthérée très-suave.

L'auteur lui a donné le nom de brome, tiré de βρῶμος, mauvaise odeur. Il l'a soumise à des essais analogues à ceux que M. Gay-Lussac a faits sur l'iode.

M. Dumas a obtenu des composés dans lesquels entre cette substance, et de nature assez semblable à ceux que l'on obtient de l'iode, entre autres des bromites métalliques et des hydrobromates alcalins.

M. Serullas, continuant à suivre la même marche, a obtenu de l'hydrocarbure de brome et de l'éther hydrobromique.

M. Liebig a retiré cette même substance de l'eau-mère de quelques salines d'Allemagne, et en a aussitôt fait l'objet de quelques expériences.

Voici encore en quels termes M. A. Bussy, dans le *Journal de pharmacie*, année 1826, fait connaître, dans ses Nouvelles des sciences, la découverte du brome.

Chimie. — M. Berard a lu à l'Académie des sciences, dans la séance du 3 juillet, un Mémoire de M. Ballart (*sic*), pharmacien à Montpellier, dans lequel l'auteur annonce la découverte d'un nouveau corps simple, analogue pour ses propriétés chimiques au chlore et à l'iode, et auquel il propose de donner le nom de *muride*.

Le muride a été trouvé par M. Ballart (*resic*) dans les eaux-mères des marais salants, dans lesquelles il existe en combinaison avec la magnésie.

M. Ballart indique plusieurs procédés pour extraire cette substance, entre autres le suivant : il verse dans

(1) Et de l'acide sulfurique, oublie de dire le rapporteur.

ces eaux-mères une certaine quantité de chlore, qui décompose l'acide hydromuridique combiné qu'elles contiennent; elles se colorent alors en rouge, par la présence du muride en dissolution. M. Ballart conseille d'agiter cette dissolution avec de l'éther, qui dissout le muride; puis, dans la dissolution éthérée, il ajoute de la potasse caustique, qui forme un muridure de potassium, qui s'en sépare facilement à l'état solide; le muridure métallique est ensuite décomposé au moyen de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, d'où résulte le muride gazeux, etc.

Les commissaires nommés pour examiner le Mémoire de l'auteur sont MM. Vauquelin, Thenard, Gay-Lussac. A. B.

Dans un numéro subséquent du *Journal de pharmacie*, après un long extrait, par E. Soubeiran, du Mémoire de M. Balard, inséré dans les *Annales de chimie et de physique*, nous lisons une note de M. J.-L. Casaseca, au sujet de la substitution du nom de *brome* à celui de *muride*, et où se trouve insérée une lettre de M. Balard. — Cette découverte du brome est trop intéressante pour que nous ne tenions pas à en donner les origines toujours curieuses :

M. Anglada, écrit M. Balard, me conseilla d'appeler cette substance *le muride*, en déduisant cette dénomination du latin *muria*, saumure, en grec αλμυρις, αλμυριδος.

Ce nom me paraissait éminemment propre à caractériser son origine et à représenter la principale circonstance de son histoire naturelle, qui se lie à sa découverte; il est euphonique, et se prête à merveille à la formation des dénominations composées que nécessitent ses combinaisons.

Lorsque les belles recherches de MM. Gay-Lussac et Thenard, et de M. Davy, eurent placé le chlore parmi les corps simples, un chimiste proposa de l'appeler *murigène*, et il réservait le nom de *muride* pour exprimer les combinaisons de *murigène* avec les autres corps simples, combinaisons qu'il prétendait assimiler aux oxydes et que l'on a depuis nommées chlorures.

On voit bien qu'en appelant du nom de *muride* la substance dont je m'occupe, j'assignais à ce mot une action toute différente, et je l'employais dans des vues bien distinctes.

En préférant le nom de *chlore*, M. Davy alla au devant des inconvénients que pourrait avoir un trop grand rapprochement entre les nouvelles dénominations et les anciennes, lorsque d'ailleurs les théories étaient si différentes.

Ces inconvénients n'existeraient pas pour la dénomination que je proposais et dans le sens où je l'employais, et ce *muria* qui, après avoir fourni aux chimistes des matières d'un si haut intérêt et avoir longtemps donné son nom à l'acide muriatique, a été dépossédé de toute intervention dans le langage de la chimie, serait rentré dans ce qu'on peut appeler une sorte de droit, d'une manière avantageuse à la science et à la nomenclature.

On voit que M. Balard a regretté un instant le nom de *muride* qu'il avait donné, sur le conseil d'Anglada, au nouveau corps simple qu'il venait de découvrir, mais il ne se soumit pas moins aux conseils de Gay-Lussac qui avait proposé le nom de *brôme* qui fut adopté et qui était si heureusement trouvé.

Nous bornerons là ce que nous dirons de la perte si regrettable de M. Balard. Déjà, dans une Note émue, M. Berthelot a payé sa dette de reconnaissance à son bien-aimé protecteur; M. Wurtz, dans une Note savante, a rappelé tous ses travaux, et un éloge académique officiel ne tardera pas d'ailleurs à être prononcé par un de ses meilleurs amis, M. Dumas.

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un correspondant, pour la section de géométrie, en remplacement de M. Le Besgue.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 56 :

M. Borchardt obtient	26	suffrages.
M. Catalan	12	—
M. l'abbé Aoust	6	—
M. Brioschi	3	—
M. de Jonquières	3	—
M. Boussinesq	1	—
M. Fischer	1	—

Il y a quatre billets blancs.

Aucun des candidats n'ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, il est procédé à un second tour de scrutin. Le nombre des votants étant encore 56 :

M. Borchardt obtient..... 29 suffrages.
M. Catalan..... 19 —
M. Brioschi..... 3 —
M. l'abbé Aoust..... 1 —

Il y a quatre billets blancs.

M. Borchardt, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est élu correspondant de l'Académie.

Voici, au sujet de cette élection, ce que nous lisons dans un journal sous les initiales H. G :

« Depuis la guerre, l'Académie des sciences de Paris, sous l'influence sans doute d'un sentiment sur lequel il n'est pas besoin d'insister, n'avait nommé aucun savant de l'Allemagne associé étranger, ni même correspondant ; de son côté, l'Académie de Berlin en avait fait autant à l'égard de la France, quand tout d'un coup, dans ces dernières semaines, l'Académie de Berlin, se ravisant, nomma *associés étrangers* deux illustres géomètres français, MM. Chasles et Liouville. Certainement les deux élus étaient bien dignes d'un tel honneur, mais le fait n'en restera pas moins insolite dans les annales des grandes Académies. Donner dans la même séance deux places, c'est-à-dire le quart des places d'associés étrangers, à deux savants du même pays, du même métier, qu'on nous passe le mot, cela ne s'était jamais vu ; cependant, les Académies des autres pays envoyèrent leurs félicitations à celle de Berlin et à celle de Paris.

« Qui fut embarrassé ? Ce fut l'Académie des sciences de Paris, et c'est cet embarras qui s'est dénoué lundi dernier, 10 avril, par la nomination de M. Borchardt à la sixième place de *correspondant* de la section de géométrie.

« Il ne faudrait pas croire qu'il n'y ait eu là qu'un acte de simple politesse. Non, les géomètres de l'Institut de France, MM. Chasles, Hermite, Serret, Bonnet, Puiseux, Bouquet, Bertran et Liouville, se réunirent, et, après avoir examiné les titres des candidats, décidèrent, à l'unanimité, qu'entre tous les géomètres pouvant aspirer à l'une des deux places de correspondants vacantes dans la section, M. Borchardt devait se trouver mis en première ligne. »

Il est fâcheux, nous le reconnaissons, que M. Catalan n'ait pas été nommé cette fois-ci correspondant de l'Académie, mais, à qui la faute, sinon à l'intervention maladroite de M. Le Verrier, proposant un Anglais et empêchant ainsi qu'à la séance du 27 mars ce fût M. Borchardt qui fût élu, comme le demandait alors la même section de géométrie, réservant la seconde place de correspondant pour un Français.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la formation d'une liste de deux candidats qui doit être présentée à M. le ministre de l'instruction publique pour la chaire de zoologie (annélides, mollusques, zoophytes), actuellement vacante au Muséum d'histoire naturelle.

Au premier tour de scrutin, destiné à la désignation du premier candidat, le nombre des votants étant 53,

M. Perrier obtient..... 38 suffrages.
M. Fischer..... 6 —

Il y a neuf billets blancs.

Et, au second tour de scrutin, destiné à la désignation du second candidat, le nombre des votants étant 49,

M. Fischer obtient..... 42 suffrages.

Il y a sept billets blancs.

En conséquence, la liste présentée par l'Académie à M. le ministre comprendra :

En première ligne..... M. Perrier.
En seconde ligne..... M. Fischer.

— Critique expérimentale sur la formation du sucre dans le sang ou sur la fonction de la glycémie physiologique ; par M. Claude Bernard. « Je me propose, dans ce travail, d'établir le phénomène de la glycémie physiologique en montrant que, chez l'homme et les animaux, le sucre est un élément constant du fluide sanguin, et en faisant voir en outre que ce principe sucré se détruit et se régénère incessamment dans le sang au moyen d'une véritable fonc-

tion physiologique réglée par le système nerveux. La démonstration de la glycémie, ainsi comprise, exige à la fois une exposition claire des faits nouveaux et une critique précise des faits anciens. » — Tel est le sujet de la communication de l'auteur.

— Solution analytique du problème de la distribution dans un aimant; par M. Jamin.

— Végétation du maïs commencée dans une atmosphère exempte d'acide carbonique; par M. Boussingault. — L'auteur rend compte d'une expérience concernant la végétation du maïs dans une atmosphère privée d'acide carbonique. La graine avait été semée dans du sable quatzeux arrosé d'eau distillée pure. Le tout était dans un grand bocal bouché à l'émeri, ne contenant que de l'azote et de l'oxygène. La plante s'est développée autant que le lui permettaient les parois du vase. Avec les substances fournies par la graine, elle a formé de la cellulose, de la chlorophylle, des matières albuminoïdes, etc. M. Boussingault voit dans ce résultat la confirmation d'une proposition émise depuis longtemps par M. Dumas et par lui, à savoir que les animaux ne créent rien; ils ne font que transformer les principes élaborés par les végétaux en lesquels réside la puissance primordiale d'organisation.

— Observations présentées par M. Pasteur à propos de la communication précédente. — A propos de ce que vient de dire M. Boussingault, l'auteur ajoute :

Une graine de *mycoderma aceti*, déposée dans un milieu minéral où l'aliment carboné unique est formé d'une substance organique très-éloignée de l'organisation, puisque cette substance est de l'alcool, ou de l'acide acétique, étendu d'eau, peut fournir un poids de matière organique quelconque, formée des principes immédiats les plus variés et, qu'on le remarque bien, infiniment plus complexes que l'aliment carboné, alcool, ou acide acétique, dont tout le carbone de ces principes est sorti, sous l'influence de la vie de la semence. Ici, nulle complication dans l'interprétation des faits résultant du poids relatif des matériaux de la graine et des matériaux produits. La graine, on peut le dire, a un poids nul, tandis que la plante qu'elle donne pourrait avoir un poids immensément grand.

La vie de la cellule, et de la cellule dans un des êtres les plus élémentaires et les plus infimes, n'a donc nul besoin de chlorophylle ou de matière verte ni de radiations solaires pour édifier les matériaux les plus élevés de l'organisation animale ou végétale. Un aliment carboné, quel qu'il soit, à la seule condition de n'être pas saturé d'oxygène et de pouvoir fournir en conséquence de la chaleur par oxydation directe, peut être mis en œuvre par les cellules les plus élémentaires et entretenir la vie.

— Dix-septième note sur la conductibilité électrique des corps médiocrement conducteurs; par M. Ch. Du Moncel.

— Expériences sur la schistosité des roches; conséquences géologiques qu'on peut en déduire (seconde partie); par M. Daubrée.

— Discussion des courbes barométriques continues du 7 au 14 mars 1876; du meilleur procédé à suivre pour comparer les allures de la température et de la pression; par Ch. Sainte-Claire Deville.

— Sur la trombe de Heiltz-le-Maurupt (Marne), en date du 20 février 1876; par M. Faye.

— Sur le déplacement des raies dans les spectres des étoiles, produit par leur mouvement dans l'espace, par le P. Secchi (suite).

— Vitesse du flux thermique dans une barre de fer; par M. C. Decharme (deuxième partie).

— Sur les taches solaires et sur la constitution physique du soleil; par G. Planté.

— Influence de l'asparagine contenue dans les jus sucrés (betteraves et cannes) sur l'essai saccharimétrique; destruction du pouvoir rotatoire de l'asparagine; méthode de dosage. Note de MM. P. Champion et H. Pellet.

— Les Éléphants du mont Dol, essai d'organogénie du système des dents mâchelières du mammouth (deuxième communication); par M. Sirodot.

— Sur les effets optiques de neiges lamellaires flottant horizontalement; par M. W. de Fonvielle.

— Sur la catastrophe du Grand-Sable (district de Salazie); île de la Réunion; deuxième Note; par M. Vinson.

— Même communication; par M. le docteur Cassien. Contrairement à l'opinion de M. Vinson, M. Ch. Sainte-Claire Deville met sous les yeux de l'Académie la carte et les dessins

adressés par M. le docteur Cassien, et ajoute qu'il est plus que jamais convaincu que rien, absolument rien, dans cet événement, ne rappelle, de près ni de loin, un phénomène volcanique.

M. Morin, qui, de son côté, a *le dossier* de M. Vinson, dit que son *client* n'a pas inventé ce qu'il a vu, et qu'un tremblement de terre peut seul avoir produit de pareils phénomènes.

— Sur la catastrophe du puits Jabin (4 février 1876). Note médicale de M. Riembault.

Conclusion. — Les accidents de mines font quelques victimes; mais la poussière du charbon est autrement redoutable. J'ai démontré, pièces en mains, que dans les houillères sèches la poussière de charbon très-ténue, impalpable, incorporée à l'air des galeries, pénètre dans les poumons des ouvriers, s'y accumule et finit par les encombrer. Au bout de six ans de séjour dans les mines, la couleur des poumons d'un mineur est déjà altérée; au bout de douze, elle est bleuâtre; au bout de seize, elle est uniformément noire; au bout de vingt, elle est celle du charbon lui-même, et les désordres fonctionnels apparaissent: le catarrhe et l'emphysème se déclarent, la santé est perdue,et la mort n'est pas loin.

C'est par milliers qu'il faut compter chaque année les victimes de l'encombrement charbonneux. Il ne décime pas les ouvriers, il les tue tous, sans exception, au bout d'un petit nombre d'années.

Le moment est venu de proclamer cette vérité; car, ainsi que je l'ai dit ailleurs, le remède est trouvé: un filet d'eau, moyen simple, peu coûteux, qui préviendra les explosions pareilles à celle du 4 février, et qui surtout préservera les ouvriers contre l'encombrement charbonneux.

— M. le Secrétaire perpétuel donne lecture d'une lettre de M. Balbiani, qui, une loupe à la main, a pu asssister à l'éclosion d'un jeune phylloxera sorti d'un œuf d'hiver. L'auteur ne le perd pas de vue et va en étudier les mœurs et les agissements. Il promet de bons articles au *Compte-rendu* et une histoire enfin complète de cet insecte, qui décidément est une bonne fortune pour messieurs les entomologistes.

— M. Piarron de Mondésir soumet au jugement de l'Académie une note sur la composition de l'air atmosphérique. Suivant l'auteur, les propriétés acquises par l'azote et par l'oxygène, dans le mélange qui constitue l'air, doivent être attribuées à des rotations des molécules, accompagnées d'une modification dans le volume de la masse gazeuse.

— M. Varangot adresse des échantillons d'eau de mer, destinés à expliquer le phénomène connu sous le nom de *mer de lait*. Suivant l'auteur, l'aspect laiteux serait dû à la présence de fougères marines, dont la décomposition serait produite par le mélange de l'eau de mer avec des eaux douces provenant, soit des fleuves voisins, soit des pluies si abondantes sous les tropiques.

— M. A. Gubler prie l'Académie de vouloir bien le comprendre, pour en augmenter le nombre, parmi les Adonis de la section de médecine et de chirurgie, dont une place est libre par suite du décès de M. Andral.

— Sur la théorie du contact d'épreuve. Note de M. Bouty, présentée par M. Jamin.

— Note sur les anneaux colorés produits par pression dans le gypse, et sur leurs connexions avec les coefficients d'élasticité. Note de M. Ed. Jannetaz.

— Sur l'emploi des machines magnéto-électriques de M. Gramme, pour l'éclairage des grandes salles de chemin de fer. Note de M. A. Sartiaux, présentée par M. Tresca.

— Appareil simple pour l'analyse des mélanges gazeux au moyen de liqueurs absorbantes; par M. Raoult.

— Sur les échanges d'ammoniaque entre les eaux naturelles et l'atmosphère; par M. Th. Schlœsing.

M. Schlœsing adresse une Note sur les rapports des quantités d'ammoniaque contenues dans les nuages, dans l'atmosphère et dans les eaux de pluie. Il peut arriver trois choses : l'ammoniaque contenue dans le nuage arrive au sol, par l'intermédiaire de la pluie, sans augmentation, sans diminution; — ou bien la pluie, en traversant l'atmosphère, cède une partie de l'ammoniaque qu'elle tenait en dissolution; — ou bien, au contraire, elle en emprunte à l'atmosphère. « Il faudrait, dit M. Dumas, après avoir analysé la lettre de M. Schlœ-

sing, recueillir l'eau des pluies dans la région même où se forment les nuages, afin de pouvoir évaluer exactement la quantité d'ammoniaque qui appartient aux nuages. »

M. Boussingault rappelle, à cette occasion, que M. Civiale fils, alors qu'il photographiait la chaîne du mont Blanc, a eu soin d'envoyer, chaque fois qu'il l'a pu, l'eau de la pluie ou des torrents recueillie aux plus grandes hauteurs. Cette eau, enfermée dans des flacons bien bouchés, mettait deux ou trois jours à faire le trajet de la Savoie à Paris et était analysée, aussitôt après son arrivée, dans le laboratoire du Conservatoire des arts et métiers. On mesurait minutieusement les quantités d'acide nitrique et d'ammoniaque qui y étaient dissoutes. M. Boussingault pourra rassembler toutes ces analyses et les soumettre à l'Académie.

M. Dumas remercie son collègue et ajoute que le travail qu'il promet offrira certainement un grand intérêt.

— Sur les produits de réduction de l'anithol et sur la constitution probable de ce dernier corps; par M. Fr. Landolph. Note présentée par M. Berthelot.

— Du changement de volume des organes, dans ses rapports avec la circulation du sang; par M. A. Franck.

— Recherches sur les fonctions de la rate; par MM. L. Malassez et P. Picard.

— Les rapports physiologiques entre le nerf acoustique et l'appareil moteur de l'œil. Note de M. E. Cyon.

— De l'embryologie des némertiens. Note de M. J. Barrois.

— Caractères ostéologiques; observations sur la persistance de l'intermaxillaire chez l'homme; par M. A. Roujou.

— Action du sulfure de carbone sur un insecte qui attaque les plantes des herbiers; par M. J.-B. Schnetzler.

La séance, bien remplie, a été levée à six heures un quart.

PURIFICATION DE L'HUILE D'ANTHRACÈNE

Par M. A. Macdonald Graham. F. C. S.

Le traitement de l'huile séparée par le filtre de son dépôt d'anthracène présente quelque difficulté; par ce fait, principalement, que l'anthracène résultant d'une seconde opération est généralement très-impur, au point d'être impropre à la vente.

Beaucoup de petits fabricants préfèrent vendre l'huile sans en extraire l'anthracène, plutôt que d'entreprendre cette opération aussi coûteuse que pénible; d'autres la laissent s'accumuler chez eux en quantité considérable, et souvent j'ai pu voir leurs cours encombrées de tonneaux remplis d'huile d'anthracène attendant soit une vente favorable, soit une circonstance propice pour être soumise à la purification.

Sans prétendre avoir résolu le problème au point de vue commercial et économique, je prends la liberté d'émettre quelques idées à ce sujet, dans l'espoir de provoquer de la part de vos nombreux lecteurs des avis qui ne manqueront pas de contribuer à élucider cette question qui n'est pas sans importance pour l'industrie.

Actuellement il existe, je crois, deux méthodes pour extraire l'anthracène de l'huile isolée du premier dépôt : l'une consiste à soumettre l'huile à une distillation fractionnée et à recueillir seulement ce qui passe entre 300 et 400 degrés; l'autre méthode, que beaucoup d'industriels préfèrent, c'est de redistiller l'huile dans une cornue en fonte, de rejeter les premières portions, et de continuer l'opération jusqu'à la carbonisation du résidu.

Pour ce qui est de la première de ces deux méthodes, c'est-à-dire de la distillation fractionnée, quiconque en a fait l'expérience conviendra avec moi que c'est une opération pénible et dispendieuse qu'on abandonnerait si un procédé plus commode venait à être trouvé.

L'autre mode d'opération, la distillation jusqu'à carbonisation du résidu, a le mérite d'extraire la totalité d'anthracène; il a été suivi par la plupart des distillateurs, à l'époque où

l'anthracène se vendait d'après le titrage au pétrole ou au bisulfure. La quantité d'anthracène que contient encore le produit de la distillation varie avec la nature de l'huile sur laquelle on opère, mais elle est toujours très-petite et ne dépasse pas la proportion de 12 pour 100.

La méthode dont j'ai constaté les bons résultats et qui paraîtra rationnelle à tous ceux qui ont quelque expérience en ce genre de matières, cette méthode consiste à concentrer l'huile, à exposer le résidu au froid, et à laisser l'anthracène se séparer par cristallisation.

A cet effet, je mets environ 1,500 gallons d'huile filtrée dans un alambic en fer battu, et j'opère la distillation jusqu'à ce que des cristaux d'anthracène commencent à apparaître dans le produit distillé, refroidi; à ce moment j'arrête l'opération, et lorsque la température du produit distillé s'est suffisamment abaissée, je le verse dans un bassin, le place au froid, et obtiens ainsi, en grande quantité, des cristaux d'anthracène. On peut concentrer une seconde et une troisième fois, si besoin est; mais j'ai toujours trouvé l'huile suffisamment purgée après une seule opération.

La partie solide, déposée au fond du bassin, renferme maintenant environ 17 pour 100 d'anthracène véritable, et elle sera plus facile à traiter soit par la distillation fractionnée, soit par le lavage, parce qu'elle est relativement exempte des carbures d'hydrogène qui passent à une plus haute température que l'anthracène.

J'ai pu facilement obtenir, par ce procédé, 36 pour 100 d'anthracène, et d'autres, avec plus de précaution, pourront en retirer davantage.

Si l'on traite le dépôt du bassin par le lavage, il ne faut pas perdre de vue que les cristaux des diverses substances dissoutes dans la liqueur se sont déposés par ordre de leur degré de solubilité; en tenant compte de cette circonstance, l'opération fournira d'excellents résultats.

Turnchapel-Plymouth, 4 mars 1876.

SUR LA PRÉPARATION DU BARYUM

Par M. Serge Kern, à Saint-Pétersbourg.

On obtient ordinairement ce métal en décomposant le bichlorure de baryum par un courant électrique puissant; mais ce mode de préparation est trop coûteux, car il exige une batterie considérable. Pour étudier les propriétés du baryum, on l'obtient encore par les procédés suivants :

I. — On chauffe fortement de l'oxyde de baryum BaO avec du potassium, et de celui-ci on retire le baryum au moyen du mercure; en chauffant l'amalgame de baryum, le mercure était chassé et il restait du baryum métallique pur.

II. — On obtient un amalgame de baryum en faisant réagir un amalgame de sodium sur une solution concentrée de bichlorure de baryum dans l'eau; il y a double décomposition, comme l'indique l'équation suivante :

$$n\,HgNa^2 + BaCl = n\,HgBa + 2\,NaCl.$$

Pour éviter la présence, par suite de la réaction, d'une petite quantité de sodium libre, il vaut mieux employer un excès de bichlorure de baryum; l'amalgame de sodium s'obtient alors parfaitement pur. On lave rapidement cet amalgame dans un vase d'eau pour éloigner le chlorure de sodium, on sèche et on chauffe pour chasser le mercure. Ce procédé est exposé dans tous les traités de chimie. Il présente cet inconvénient que pendant le lavage de l'amalgame de baryum dans l'eau, le baryum, qui décompose l'eau avec rapidité, s'oxyde et fixe de l'hydrogène pour former de l'hydrate H^2BaO^2; de sorte que, même en opérant le lavage très-rapidement, on perd une quantité considérable de baryum métallique.

De plus, ce procédé est d'une exécution difficile; la seule modification qu'on pourrait y apporter serait de recueillir l'amalgame de baryum aussi rapidement que possible, de le sé-

cher entre du papier buvard et de le chauffer fortement. Par ce moyen, le mercure et le bichlorure de sodium se dégagent sous forme de vapeurs.

La densité du baryum obtenu par les procédés que nous venons de mentionner a été trouvée de 3.75. C'est un métal blanchâtre, légèrement volatil; l'air sec est sans action sur lui, mais il s'oxyde rapidement dans l'eau à la température ordinaire en formant H^2BaO^2. Le baryum paraît être un métal dur et ductile. Les acides ordinaires l'attaquent avec formation de sels correspondants.

Nous présentons un mode de préparation de baryum beaucoup plus simple : il consiste à se procurer du biiodure de baryum pur et à le décomposer par le sodium.

L'opération peut être divisée en deux parties distinctes :

1° *Préparation de biiodure de baryum pur* (BaI^2). — On prépare ce sel en faisant réagir l'iode sur de l'hydrate de baryum. L'opération se fait dans l'eau légèrement chauffée sur une lampe à esprit de-vin. On obtient deux sels : l'iodate de baryum [$Ba(IO^3)^2$] et l'iodure de baryum (BaI^2) en vertu de la réaction :

$$6\,H^2BaO^2 + 6\,I^2 = 5\,BaI^2 + Ba(IO^3)^2 + 6\,H^2O.$$

On transforme l'iodate en iodure en faisant traverser la solution par un courant d'acide sulfhydrique :

$$Ba(IO^3)^2 + 6\,H^2S = BaI^2 + 6\,S + 6\,H^2O.$$

On filtre pour séparer l'iodure de baryum du sulfure, on évapore et on sèche.

2° *Préparation du baryum.* — Le biiodure de baryum, réduit en poudre, est mélangé avec une quantité équivalente de sodium; puis le mélange est introduit dans un creuset clos en fer et chauffé. Il se produit une réaction énergique avec dégagement de chaleur et de lumière. Cette réaction est très-simple :

$$BaI^2 + Na^2 = 2\,NaI + Ba.$$

On extrait ensuite le métal du mélange en le combinant au mercure et en distillant l'amalgame.

Ce procédé fournit un baryum beaucoup plus compacte. Dans toutes les expériences faites avec ce métal, on a observé la plus grande analogie du baryum avec le calcium; le strontium peut être considéré comme se rapprochant beaucoup de ces deux corps, mais la difficulté d'obtenir le strontium à l'état pur empêche d'étudier plus exactement ses propriétés.

Procédé de préparation rapide de l'acide glycocholique.

Par M. G. Hufner.

On introduit la bile de bœuf fraîche dans un vase cylindrique, on ajoute un peu d'éther et ensuite environ 5 pour 100 du volume de la bile d'acide chlorhydrique concentré.

Le liquide se trouble et se prend bientôt en une masse cristalline solide, recouverte par une couche d'éther colorée en jaune ou en brun. On décante la couche éthérée, on délaye la masse solide dans beaucoup d'eau, on agite, on la jette sur un filtre, où on la lave à l'eau froide jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus colorée en vert. Le produit qui reste sur le filtre, purifié par une cristallisation dans l'eau bouillante, fournit de l'acide glycocholique pur.

La solution aqueuse verte, qu'on a séparée de l'acide glycocholique brut par le filtre, contient l'acide taurocholique et les autres principes de la bile.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

64551 Paris. — Typographie de Ve RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

414e Livraison. JUIN Année 1876

Avis aux Abonnés.

Nous avons l'honneur de prévenir nos abonnés de Paris qui n'ont pas acquitté le montant de leur abonnement pour 1876, que nous leur ferons présenter la quittance de **20** francs dans le courant de juin.

Nous ferons également remettre à ceux d'entre eux qui n'ont pas retiré encore l'*Annuaire complémentaire du Moniteur scientifique* pour 1875-1876, ce petit volume, avec la quittance de **2** fr. **50** c., montant de ce supplément de publication. Quant à nos abonnés de province, nous les engageons à nous écrire de suite s'ils veulent l'*Annuaire*, afin que nous en ajoutions le prix de 2 fr. 50 c. à leur traite, que nous comptons leur présenter fin juin prochain.

SOMMAIRE

Pages.

Avis aux abonnés..... 529

Le verre trempé; d'après MM. Perry-Nursey, de Luynes, Teil, etc..... 531

Ferments et fermentations (suite); par M. Ch. Blondeau..... 540

De la fermentation alcoolique. — Conséquences de cette fermentation..... 540

L'essence de rose..... 546

Étude historique et chimique pour servir à l'histoire de la fabrication du rouge turc ou d'Andrinople (suite); par M. T. Chateau. 547

Les derniers progrès de l'industrie chimique (suite des *Rapports d'Hofmann*)..... 554

Acide nitrique et nitrates; par M. le docteur Adolphe Geyer, de Berlin..... 554

Préparation des sels de nickel purs au moyen du nickel du commerce; par M. A. Terreil..... 560

Sur les acides citrique et tartrique; méthodes d'analyses industrielles et commerciales des matières premières d'où l'on extrait les acides citrique et tartrique ; par M. Robert Warington (traduit de l'anglais)..... 561

Première Partie..... 561

Deuxième Partie..... 611

Exposition industrielle de Mulhouse..... 621

Académie des sciences..... 625

SÉANCE DU 17 AVRIL. — Nouvelles recherches sur les carbures pyrogénés et sur

Pages.

la composition du gaz de l'éclairage; par M. Berthelot. — La microcline; par M. Des Cloizeaux. — Mesures actinométriques faites au sommet du Mont-Blanc; par M. J. Violle. — Sur l'ozone de l'air atmosphérique; par M. Marié-Davy. — Analyse d'un nouveau minéral; par M. Domeyko..... 625

Séance du 24 avril. — Sur la végétation des plantes dépourvues de chlorophylle; par M. Boussingault. — Discussion à ce sujet. — Recherches sur les betteraves à sucre; par MM. E. Fremy et Deherain. — Note sur le grainage cellulaire pour la préparation de la graine de vers à soie; par M. Pasteur. — M. Resal décrit les triturateurs et concasseurs de M. Anduze. — Election de M. de Baer comme associé libre. — Extraction d'un corps étranger de l'estomac; par M. Labbé. — Recherche chimico-légale de l'arsenic; par M. Ch. Brame. — Les nouveaux candidats au fauteuil Andral. — Sur la température d'ébullition des liquides spiritueux et sur le dosage de l'alcool au moyen de l'ébullioscope; par M. J. Salleron. — Le soufre dans le gaz de l'éclairage; par M. A. Verigo, etc., etc..... 627

Séance du 1er mai. — Nouvelles recherches sur le gallium; par M. Lecoq de Boisbaudran. — Expériences sur la chaleur solaire; par M. Salicis. — Un mot des expériences de M. Crookes à ce sujet. — Sur les composés du carbone pur dans les météorites; par M. J. Lawrence Smith. — L'œuf d'hiver du Phylloxera. — Application directe du sulfure de carbone dans le traitement des vignes phylloxérées; par M. Alliès. — Les expériences de M. Rohart sur le même sujet. — Le livre de M. C. Fauvel sur les maladies du larynx. — Sur une nouvelle substance organique cristallisée, la *raffinose*; par M. Loiseau, etc., etc..... 631

Séance du 8 mai. — Présence des savants qui font partie de la Commission internationale des poids et mesures. — De l'osmium; par MM. Charles Sainte-Claire Deville et Debray. — La brochure de MM. Brefeld et Traube. — Les savants allemands reconnaissent leurs erreurs et l'abbé Moigno continue de propager les siennes. — Sur les transmissions électriques sans fils conducteurs; par M. Th. du Moncel. — Analyse d'un albâtre calcaire provenant du Mexique; par M. Damour. — Sur la crue de la Seine et les moyens de préserver Paris des débordements du fleuve; par M. Belgrand. — Élection de M. Colladon comme correspondant. — Extraction du gallium de ses minerais; par M. Lecoq de Boisbaudran. — Sur les échanges d'ammoniaque entre l'atmosphère et la terre végétale; par M. Th. Schlæsing. — Propriétés médicales hygiéniques des huîtres portugaises; par M. Champouillon. — Action de l'acide iodhydrique sur la quercite; par M. L. Prunier. — Analyse du platine natif; par M. Terreli. — Sur une légion d'astéroïdes observés à l'Observatoire de Rio-Janeiro, etc. 635

Sur une Note de M. Gélis qui devait paraître ce mois-ci..... 638

Publications nouvelles..... 638

Inhumation et crémation; par M. le docteur Gannal. — Annuaire de la pharmacie française et étrangère; par M. le docteur Méhu. — Le formulaire officinal et magistral international du docteur Jeannel..... 638

PUBLICATIONS NOUVELLES

Librairie Gauthier-Villars, éditeur, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris.

Les Pandynamomètres; par M. G.-A. Hirn. Théorie et application. — 1 petit volume in-18, avec deux grandes planches. — Prix 2 fr. 50 c.

Hirn (G.-A.). — Théorie analytique élémentaire du planimètre Amsler. — Grand in-8°, avec planches; 1875. — Prix : 2 fr. 50 c.

Hirn (G.-A.). — Théorie mécanique de la chaleur. Première et seconde partie.

Première partie. — Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur. — Troisième édition refondue; 2 vol. in-8°, grand raisin, avec figures; tome Ier; 1875. — Prix : 12 francs.

Tome II; 1876. — Prix : 12 francs.

LE VERRE TREMPÉ

Analyse des communications de MM. Perry-F. Nursey, de Luynes, Feil, etc.

S'il est une substance qui ait, plus que toute autre, contribué à l'avancement de la civilisation, au développement de la science et au progrès matériel des nations, c'est incontestablement le verre. S'il est une fabrication dont l'origine remonte si loin dans le passé qu'on puisse la considérer, non pas seulement comme contemporaine de la science, mais comme antérieure à son existence, c'est aussi certainement celle du verre. A l'appui de notre première proposition, il suffit de citer le rôle important qu'a toujours joué le verre, et qu'il joue encore, dans les expériences et les recherches qui ressortent du domaine entier de la chimie, ainsi que dans la série des sciences appliquées. Songeons un instant aux services qu'il a rendus à l'astronomie, et bien plus encore aux sciences naturelles et physiques. La vue des objets réfléchis active les recherches, et comment alors, sans le secours du verre, nous eussent été révélées les merveilles de la terre, de l'eau et de l'air? Enfin l'expérience universelle proclame hautement tout ce que nous devons à ce produit, car son usage généralement répandu n'a fait qu'accroître la santé, le bien-être et le luxe chez tous les peuples civilisés.

L'ancienneté du verre est aussi évidente que celle de son utilité, et elle est constatée par des souvenirs historiques écrits et gravés. Les enfants d'Israël, à l'époque de leur captivité, connaissaient probablement aussi bien la fabrication du verre que celle des briques, d'autant plus que les recherches ont dévoilé le fait que l'art de travailler le verre était déjà pratiqué en Égypte depuis 3,500 ans, lorsque les Juifs sortirent de cette contrée. Des figures représentant des souffleurs de verre, aux diverses phases de fabrication, ont été trouvées sculptées sur quelques monuments dont les caractères hiéroglyphiques attestent qu'ils sont contemporains du fait, et des ornements ont été découverts dans des tombes qui remontent aux jours de Moïse. On a trouvé à Thèbes une perle en verre, de $0^{m}.20$ de diamètre et du même poids spécifique que notre *crown glass*, sur laquelle était inscrit le nom d'un monarque qui vivait 1,500 ans avant Jésus-Christ. Il paraîtrait que les Juifs tirèrent de l'Égypte la connaissance de cette fabrication, qu'acquirent ensuite les Grecs et plus tard les Romains, lorsque ces peuples firent successivement la conquête de ce pays. Le *Bristish Museum* possède des urnes cinéraires que l'on a trouvées dans des tumulus romains, et que l'on suppose être de fabrication égyptienne ou romaine. Les ruines d'Herculanum renfermaient un grand nombre de vases en verre, et nous avons la preuve que quelques habitants, au moins, de cette ville et de Pompéi, avaient dans leurs maisons des fenêtres vitrées.

On n'a que des renseignements vagues et peu nombreux sur l'origine de cette fabrication ancienne, et son antiquité est telle que la tradition même ne nous apprend rien. On dit que la découverte de cet art fut faite par les Phéniciens, marchands de soude, qui, suivant Pline, débarquèrent sur les bords du fleuve Bélus, coulant au pied du mont Carmel, en Palestine. Leur cargaison se composait de blocs de *natron*, et, comme ils ne trouvaient pas de pierres pour supporter le vase dans lequel ils voulaient faire cuire leurs aliments, ils formèrent leur foyer avec quelques-uns de ces blocs. Pendant la cuisson, le feu aurait fait fondre la soude du natron avec le sable du rivage, et de là la production du verre. Les Sidoniens, habitants du pays voisin, passent pour avoir donné la forme industrielle à la découverte et avoir pratiqué l'art de la fabrication du verre avec grand succès. La première partie du récit me paraît, toutefois, fort contestable, car il est assez douteux qu'un feu en plein air ait pu produire un tel résultat. Il est bien plus probable que la fabrication du verre a été d'abord suggérée par la formation vitreuse que l'on remarque dans la cuisson des briques et de la poterie, ou dans la réduction des minerais métalliques, — deux opérations qui donnent lieu à la production d'un laitier ou verre impur. L'histoire nous apprend que les Phéniciens furent très-habiles dans la fabrication du verre, et qu'ils en conservèrent très-longtemps le monopole.

En des temps plus rapprochés de nous, les Vénitiens furent les premiers à exceller dans cet art, qui fut ensuite pratiqué en France, où il fit de grands progrès sous le patronage de la royauté. C'est en 1557 que l'on commença à fabriquer, en Angleterre, des verres à vitres, chez les Frères de la Croix, et, très-peu de temps après la *Savoy-house, Strand,* produisit des objets en cristal.

Les premières feuilles de verre pour miroirs et portières de voitures furent fabriquées en 1673, à Lambeth, par des artisans vénitiens, sous le patronage du duc de Buckingham. En 1771, la *British Plate-glass Company* obtint son privilége et installa son usine à Ravenhead, près St Helen's, Lancashire. Depuis une cinquantaine d'années, les manufacturiers anglais ont fait de rapides progrès dans cet art importantant, et ont même acquis, pour certains articles, une incontestable supériorité.

Cependant, bien que la fabrication du verre remonte si loin dans le passé qu'on puisse attribuer à cette substance des milliers d'années d'existence, il ne nous paraît pas qu'en aucun temps, pas plus que de nos jours, on ait produit un article qui diffère matériellement, sous le rapport de ses caractères physiques, du verre de l'époque des Pharaons. Il est peut-être d'une qualité supérieure; sa fabrication s'est sans doute perfectionnée; la science y a introduit des raffinements qu'exigeait une civilisation plus élevée; mais, en somme, le verre de nos jours est encore le verre d'il y a trois mille ans. Dans ses conditions normales, c'est un solide transparent, très-dur et pourtant extrêmement cassant, et il est produit par la fusion de matières siliceuses et de matières alcalines. Il est incontestable que sa fabrication a fait beaucoup de progrès, tant sous le rapport du choix des matériaux que sous celui des manipulations; mais jusqu'à présent on n'a apporté aucun changement appréciable et pratique dans ses caractères physiques. Sa grande dureté, son excessive fragilité et sa transparence sont toujours les mêmes, et aucune de ces propriétés, que je sache, n'a été remplacée par une nouvelle; les deux autres restant les mêmes, à l'exception toutefois de sa transparence qui, je pourrais me dispenser de le dire, est souvent changée en opacité. Quant à sa fragilité, elle est restée invariable, à peu de chose près, et telle qu'on l'a toujours connue.

Il est vrai que la fragilité normale du verre est grandement diminuée par l'opération du recuit, qui consiste à placer les objets fabriqués, encore brûlants, dans des fours spéciaux chauffés au rouge sombre, où on les laisse se refroidir très-lentement. Sans cela, le verre serait trop cassant, et, par suite, d'un usage impossible. Si l'on fait refroidir brusquement un vase en verre aussitôt sa fabrication, et si, lorsqu'il est froid, on laisse tomber doucement dans son intérieur un petit éclat de cristal, ce vase se réduit bruyamment en morceaux, quelquefois au moment même de l'introduction du corps étranger, quelquefois seulement après quelques minutes. Il suffit aussi de rayer légèrement le verre non recuit pour le briser et le réduire en poudre, tandis que souvent, par une particularité assez singulière, il résiste à un coup de marteau. Ces phénomènes physiques si curieux se produisent dans les fioles de Bologne et dans les gouttes bien connues du prince Rupert. M. Charles Tomlinson, le savant éditeur de l'*Encyclopédie des arts usuels,* eut en sa possession, il y a quelques années, quelques-unes de ces fioles. Elles avaient en moyenne 10 centimètres de long, avec un diamètre de 25 millimètres et une épaisseur d'environ 3 millimètres. Une balle de plomb, précipitée dans l'une d'elles d'une hauteur de 1 mètre, ne la brisait pas; elle résistait même à un fort coup de bâton donné sur un de ses côtés; mais si l'on venait à projeter dans son intérieur un grain de sable ou un petit éclat de cristal, elle se réduisait en morceaux. Ce résultat se produisait quelquefois immédiatement et d'autres fois après quelques minutes. M. Tomlinson constate que cette propriété remarquable tend à disparaître avec le temps, car quelques-unes des fioles de Bologne qu'il a eues en sa possession, et qui dataient d'environ cinquante ans, ne se brisaient plus lorsqu'on y laissait tomber un grain de sable; cependant elles se réduisaient en poudre lorsqu'on en rayait la surface intérieure avec une lime. Il est possible que ces fioles, ayant été conservées pendant tant d'années à une température modérée et quelquefois élevée, aient subi une recuite lente et graduelle, quoique partielle, qui aura détruit leur excessive fragilité.

Des phénomènes semblables se manifestent à un plus haut degré dans les gouttes du prince Rupert, qui tirent leur nom du noble personnage qui les introduisit en Angleterre en 1661,

et qui les montra pour la première fois devant Charles II. Ces *lacrimæ vitree* ou larmes de verre (larmes bataviques), comme on les appelle, étaient produites en laissant tomber une goutte de verre fondu dans de l'eau froide; il se formait ainsi un corps en forme de poire dont une extrémité était globulaire et l'autre se terminait par une queue en pointe. On pouvait frapper impunément sur la partie épaisse de cette goutte; mais si l'on venait à briser le plus petit fragment de la queue, le tout éclatait violemment et se réduisait en poussière. Toutefois les fioles de Bologne, ainsi que les gouttes de Rupert, peuvent être dépouillées de ces propriétés si on les soumet à une recuite soigneusement faite, c'est-à-dire si on les fait chauffer et puis refroidir lentement.

Les phénomènes montrés par les fioles de Bologne et les gouttes de Rupert se rapportent évidemment à la propriété physique particulière qui appartient au verre plus qu'à toute autre substance, si ce n'est à l'eau : c'est la propriété d'expansion qui est développée dans le verre et l'eau, pendant que ces corps passent de l'état liquide à l'état solide. Si l'on permet au verre de se refroidir très-lentement, on remarque que toutes ses parties se disposent de manière à lui donner une nature fibreuse. Dans cette condition, il est élastique et peut avoir des vibrations longues et continues. Mais si l'on refroidit brusquement un morceau de verre en le plongeant dans l'eau froide, comme dans le cas des gouttes de Rupert, sa propriété expansive est empêchée par suite de la pellicule dure qui se forme à sa surface extérieure; il est pour ainsi dire aciéré, et la croûte externe empêchant l'expansion des atomes de l'intérieur pendant qu'ils se solidifient, ceux-ci restent comprimés, mais très-peu cohésifs entre eux. Si l'on examine une goutte du prince Rupert, on remarque que la substance intérieure est fendillée et divisée en un certain nombre de petites parties dont l'ensemble est maintenu par l'enveloppe extérieure. Ces particules internes tendent à se dilater et à remplir l'espace qui leur convient, et cette tendance donne lieu à une pression de dedans en dehors qui est vaincue par la résistance de la pellicule extérieure, tant que celle-ci demeure intacte. En donnant un coup de marteau sur l'extrémité épaisse de la goutte, on ne détruit pas la balance entre ses forces opposantes, elle vibre comme un corps homogène, car les vibrations ne sont pas transmises de l'extérieur à l'intérieur. Mais si l'on vient à briser la pointe de la goutte, un mouvement vibratoire se communique dans toute la longueur de la surface cristalline; il permet l'expansion intérieure qui triomphe de la cohésion des particules qui composent la pellicule extérieure, et le verre est réduit en morceaux. En d'autres termes, comme la surface extérieure du verre a été refroidie plus rapidement que ses particules extérieures, il suit que les deux portions qui composent la substance sont à des degrés différents de tension. Une pellicule s'est formée qui s'étend sur un certain nombre des particules qui sont dans des conditions différentes de celles de l'enveloppe, et elles tendent constamment à en prendre le même état. Elles y réussissent sous l'influence d'une chaleur douce et continue, mais elles s'échapperont en poussière si on les met brusquement en liberté. Si l'on faisait refroidir rapidement une masse de métal, on observerait une différence notable entre les parties constituantes de l'intérieur et celles de l'extérieur; mais l'opération du recuit fera que les particules se disposeront régulièrement dans le sein de la masse entière.

Il m'a paru utile de dire quelques mots sur les phénomènes qui se produisent dans le verre non recuit, d'autant plus que l'on considère aujourd'hui le verre trempé, sur lequel je vais porter votre attention, comme un verre étant dans une condition analogue à celui des gouttes du prince Rupert ou des larmes bataviques.

J'ai déjà cité en passant l'opération du recuit; tous les objets en verre y sont soumis avant d'être livrés au commerce. On les place dans des fours particuliers, on leur fait subir une chaleur modérée pendant un certain nombre d'heures ou de jours, suivant leur nature, et puis on les laisse refroidir graduellement. Par ces moyens, ces objets perdent en partie leur extrême fragilité, ou, en d'autres termes, ils sont légèrement assouplis. La théorie de ce procédé est que la masse vitreuse étant maintenue pendant un certain temps dans un état voisin de la fluidité, la chaleur augmente le volume des parties extérieures et les rend assez peu résistantes pour permettre aux particules internes de se dilater et de se disposer régulièrement entre elles. Le fait de cet arrangement à nouveau des particules pendant la recuite a été reconnu vrai par M. Pellatt, et il l'a démontré le premier en expérimentant sur deux

tubes en verre qui avaient chacun 1 mètre de long. Entre celui qui fut refroidi en plein air et celui qui avait été mis en travers de la chambre du four à recuire, on observa une différence de $^1/_{16}$ de pouce. M. Tomlinson constate que les fragments d'une fiole de Bologne, quand on cherche à les réunir, ne s'adaptent pas entre eux comme font les morceaux d'un verre recuit. On fait quelquefois subir un second recuit à certains objets en verre, tels que tubes de manomètre ou cheminées de lampes, et pour cela on les place dans un bain d'eau froide que l'on chauffe graduellement jusqu'à 100° centigrades, que l'on maintient à cette température pendant plusieurs heures, et qu'on laisse ensuite refroidir très-lentement. On a fait aussi le recuit du verre dans l'huile bouillante; mais je ne sache pas que ces méthodes de recuit supplémentaire à l'eau ou à l'huile soient d'une pratique courante dans les verreries.

Il est encore un autre aspect sous lequel se présente quelquefois le verre, je veux parler de celui de la dévitrification. Cette condition dépend surtout du nombre de bases que contient le verre. Dans un verre à plusieurs bases, que l'on fait fondre ou refroidir lentement, la silice se dissémine entre ses bases, formant, suivant le docteur Ure, de nouveaux composés en proportions définies qui, par la cristallisation, se séparent les uns des autres de manière à détruire le mélange général des ingrédients qui constituent le verre. Celui-ci devient alors très-dur, fibreux, opaque, beaucoup moins fusible, meilleur conducteur de la chaleur et de l'électricité, et forme le produit connu sous le nom de *porcelaine de Réaumur*. Il est facile de produire plus ou moins bien cette condition en faisant fondre du verre et en le laissant refroidir très-lentement; les composés vitreux les plus complexes donneront les meilleurs résultats.

Dans les divers procédés que je viens de citer et qui ont pour objet d'apporter une altération dans la condition normale du verre, on remarquera qu'on n'arrive dans aucun cas à empêcher la fragilité inhérente à sa nature et à conserver en même temps sa transparence. Il ne paraît pas que, durant les trente siècles pendant lesquels se continue l'histoire de la fabrication du verre, on ait fait des tentatives sérieuses pour arriver à un tel résultat. S'il y a eu des essais, ils n'ont certainement pas été couronnés de succès, au moins sur une échelle industrielle, car autrement le bénéfice d'une si remarquable invention se serait promptement généralisé. Il était réservé à notre époque, qui a vu des développements scientifiques si importants, d'assister à la naissance d'un procédé au moyen duquel le verre est pratiquement débarrassé en partie de sa fragilité. L'inventeur de ce procédé est M. François-Alfred de La Bastie, propriétaire rural qui possède les connaissances d'un ingénieur.

Depuis longtemps M. de La Bastie était tourmenté du désir de rendre le verre moins cassant et d'étendre ainsi la sphère de ses emplois. Sachant que la fragilité du verre résulte du peu de cohésion de ses molécules, il concluait qu'en forçant mécaniquement ces molécules à se réunir plus intimement et en rendant la masse plus compacte, il accroîtrait la résistance et la solidité de la matière. C'est là exactement la ligne de raisonnements qu'aurait suivie un ingénieur. C'est celle qui conduisit Sir Joseph Whitworth à produire les splendides résultats que l'on remarque dans le métal bien connu de Whitworth, et qui a également donné lieu aux améliorations de la fonte dans d'autres spécialités de l'art de l'ingénieur. Ce ne fut pas cette idée pourtant qui réalisa les espérances de M. de La Bastie, d'autant plus qu'il observa, après des essais et des expériences répétés, que la compression mécanique n'avait pas la moindre influence sur le verre, même lorsqu'on en faisait l'application sur la matière pendant qu'elle était à l'état fluide ou pâteux. En conséquence, il changea de tactique et se mit à appliquer au verre un système de trempage analogue à celui que l'on emploie pour l'acier; il le soumit, en un mot, à un bain d'huile chauffée. Il savait parfaitement qu'en plongeant le verre chaud dans de l'eau froide, il mettrait simplement la matière dans un état d'équilibre instable, et que le moindre choc occasionnerait sa rupture, comme dans le cas des gouttes de Rupert ou des larmes bataviques. Il chercha alors à renverser ce résultat, à diminuer l'extrême fragilité du verre, ou même à la lui enlever complétement en le trempant par son immersion dans un liquide autre que l'eau. Pour atteindre ce but, l'inventeur avait à déterminer deux points principaux : premièrement, le degré de température auquel le verre pouvait être trempé sans subir de déformation, et, secondement, le milieu à employer pour l'immersion du verre. M. de La Bastie trouva que la première condition était remplie par ce degré de cha-

leur où commence la malléabilité ou le ramollissement du verre, alors que les molécules sont aptes à se rapprocher subitement les unes des autres et qu'il est facile de condenser la matière en la plongeant dans un liquide à une température un peu inférieure. Pour satisfaire à la seconde condition, il a reconnu la nécessité d'employer un fluide que l'on pourrait porter à une température bien supérieure à celle de l'eau bouillante, sans qu'il entrât lui-même en ébullition. Dans ce but, et après une longue série d'expériences, M. de La Bastie a opté pour un composé oléagineux formé, en proportions définies, d'huiles, de cire, de suif, de résines et d'autres substances similaires.

Bien que l'invention ait l'air d'être des plus simples, elle comporte néanmoins plusieurs conditions délicates, dont le défaut d'une seule entraîne l'insuccès. C'est ainsi qu'il y a sept ans, M. de La Bastie, juste au moment où il avait perfectionné son invention et produit des résultats très-satisfaisants, perdit tout à coup la clef de ses succès et essaya vainement pendant deux ans de la retrouver. Il réussit à la fin à reconquérir son secret et s'est appliqué depuis à perfectionner son invention et à lui donner une forme industrielle. Il eut à étudier et à ajuster soigneusement tous les nombreux détails qu'elle exige, car bien que le procédé consiste simplement à chauffer le verre et à le plonger en cet état dans un bain oléagineux chaud, il comporte encore un certain nombre de conditions. Il peut arriver, par exemple, que les objets en verre, étant portés à une chaleur insuffisante, ne soient pas impressionnés par son action, qu'étant trop chauffés ils subissent une déformation, ou bien encore que, se trouvant à la température convenable, ils perdent leur transparence pendant leur immersion dans le bain. Tous ces points et beaucoup d'autres ont été définitivement fixés aujourd'hui par M. de La Bastie, qui a créé une usine en France où il pratique ses procédés et fabrique déjà des produits commerciaux.

Il est peut-être à propos de mentionner ici le fait rapporté par Pline que, sous le règne de Tibère, un inventeur proposa de faire du verre flexible (1), et que l'on s'empressa d'ordonner la destruction des appareils qui avaient servi à cette fabrication afin d'empêcher la dépréciation qui aurait pu s'en suivre dans la valeur des métaux précieux. Rien ne nous dit, cependant, que ce procédé fût celui de M. de La Bastie, et la publicité que l'on a donnée récemment à cette ancienne chronique n'ôte rien aux mérites acquis à l'inventeur français par sa création d'un procédé économique important. Pline ne donne aucun détail sur l'invention et se contente de dire, après avoir cité le fait, que le malheureux inventeur fut probablement supprimé comme ses appareils. Il faut ajouter qu'il n'y avait pas alors, comme de nos jours, des Sociétés pour l'encouragement des arts et manufactures.

Dans la pratique de ses procédés, M. de La Bastie a reconnu qu'il était nécessaire de porter le verre à tremper à une température très-élevée. Plus il est chaud, moins il risque de se briser et plus le retrait de ses molécules est considérable. De là l'avantage et souvent l'obligation de chauffer le verre jusqu'au point qu'il soit devenu malléable; de là aussi la difficulté d'empêcher la déformation du verre en cet état et la nécessité de le plonger presque sans le toucher. D'autre part, lorsqu'il est incandescent et qu'il entre dans un liquide combustible brûlant, ce dernier prend souvent feu et il est souvent difficile de l'éteindre; il en résulte une perte considérable de temps et de matière. Ces deux difficultés ont été résolues par M. de La Bastie au moyen d'un même procédé qui consiste à mettre la cuve ou bain de trempe en communication immédiate avec le four et à la couvrir avec un capuchon pour empêcher l'accès de l'air extérieur (2). Les objets à tremper étant placés dans le four, on n'a qu'à les pousser ou les faire glisser dans le bain attenant, sans les toucher, et le liquide du bain, n'ayant aucun contact avec l'air extérieur, ne peut s'enflammer. Pour empêcher les objets à tremper, et particulièrement les verres plats, de se déformer, on établit sur le sol même du four une

(1) On lit dans un ouvrage intitulé : *Secrets concernant les arts et métiers*, t. Ier, p. 84, édité à Bruxelles par la Compagnie en MDCCLXVI :

« Pour amolir le cristal :

« Faites rougir votre cristal au feu, et lorsqu'il est rempli de feu, mettez-le éteindre dans du sang de « mouton et d'agneau échauffé; réitérez cela deux ou trois fois, il deviendra mol. »

(2) Voir la description du brevet de l'auteur dans le *Moniteur scientifique*, numéro d'août 1875, p. 766.

bascule sur laquelle le verre est placé pour être chauffé à la température voulue; cette bascule forme une partie même du four; une de ses extrémités s'abaisse à volonté et vient s'arrêter en un point de manière à prendre une position inclinée qui permet au verre de glisser naturellement dans le bain. La poussière qu'e dégage la flamme du fourneau peut altérer la limpidité du verre en venant se déposer à sa surface et la ternir; on obvie à cet inconvénient en faisant chauffer le verre dans une moufle disposée à l'intérieur du four, de manière que la flamme passe entre la calotte du four et cette moufle. Enfin, pour éviter que le verre ne se brise en tombant dans le bain, on place au-dessus du fond de la cuve une toile métallique flexible ou un tissu en amiante qui amortit le choc.

Les manières d'opérer sont évidemment susceptibles d'être modifiées par les fabricants qui adopteront ce procédé de trempe dans leurs usines. En ces cas, l'opération de la trempe tiendrait lieu du recuit actuel, et serait beaucoup plus expéditive et économique. On traiterait alors le verre juste au moment où il passe de l'état fluide à l'état solide, et l'on n'aurait pas besoin de le faire réchauffer. On comprend que la substitution de ce procédé au recuit ordinaire du verre donnerait une économie considérable de temps, de main-d'œuvre et de combustible, tout en évitant les risques de casse qui résultent de manipulations répétées.

Lorsque le verre a subi cette trempe, il a acquis des propriétés non moins nouvelles que remarquables. Son extrême fragilité a fait place à une résistance et à une élasticité qui le rendent capable de subir des épreuves auxquelles ne résisterait pas le verre ordinaire.

Pour en donner une idée, il nous suffira de citer les résultats des expériences faites par M. de Luynes, et qui se trouvent consignées dans le *Bulletin* de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale (novembre 1875) :

« Les premiers essais, dit le rapporteur, que nous avons étudiés sont relatifs à l'action de la chaleur sur le verre trempé. On sait que du verre ordinaire, lorsqu'il n'est pas très-mince, se brise facilement au contact d'un corps chaud, ou bien lorsque, après l'avoir chauffé, on le touche avec un corps froid. Le verre trempé de M. de La Bastie supporte, au contraire, très-bien ces épreuves.

« Nous avons trempé une lame en glace de Saint-Gobain, de 20 centimètres de long sur 3 ou 4 centimètres de large. Après son refroidissement, cette lame, qui s'était légèrement tordue, a été placée sur les charbons allumés d'un fourneau ordinaire; lorsqu'elle a été suffisamment chaude, elle a été plongée dans l'eau froide. Cette épreuve a été renouvelée plusieurs fois; la lame a parfaitement résisté, et si bien qu'on a pu la jeter d'un troisième étage sur le pavé sans qu'elle se brisât. . . . . .

« Dans une autre série d'expériences, nous avons essayé la solidité relative d'objets non trempés et trempés en les laissant tomber d'une certaine hauteur sur le sol. Les verres de montres, les bobèches plates qui se brisent si facilement lorsqu'elles tombent d'une petite hauteur, acquièrent par la trempe une solidité remarquable qui permet de les projeter avec une certaine force sans qu'elles se rompent.

« Nous avons opéré ensuite sur des plaques de verre de différentes épaisseurs, et nous avons cherché à déterminer les poids et les hauteurs de chute nécessaires pour en opérer la rupture.

« Dans ces expériences, les plaques de verre étaient fixées entre deux cadres en bois sur les bords desquels elles s'appuyaient par leurs contours.

« Voici les résultats de quelques essais :

« Une plaque de 16 centimètres de long sur 12 centimètres de large, et de 5 millimètres d'épaisseur, a supporté les chocs d'un poids de 100 grammes tombant d'une hauteur de 1 à 4 mètres, et d'un poids de 200 grammes de 1 à 3 mètres. Elle s'est brisée sous le poids de 200 grammes tombant de 4 mètres. Une plaque semblable, mais non trempée, s'est rompue complétement sous le poids de 100 grammes tombant de 30 à 40 centimètres de haut environ.

« Une seconde plaque de 25 centimètres de long sur 16 centimètres de large, et 6 à 7 millimètres d'épaisseur, a résisté aux poids précédents et ne s'est rompue que sous le poids de 500 grammes tombant de 2 mètres. . . . . .

« M. de la Bastie nous a encore remis un verre à vitre ordinaire de 4 millimètres d'épaisseur, mais qu'il avait courbé de manière que la flèche présentât une longueur de 5 centi-

mètres environ. Placé sur le sol, ce verre pouvait supporter des poids considérables; par exemple, des personnes de haute taille pouvaient monter dessus sans le briser.

« Une autre lame de verre de même forme, mais seulement de 1 millimètre $^1/_2$ d'épaisseur, nous a présenté un phénomène curieux qui démontre bien la grande élasticité du verre trempé. En se plaçant dessus, en la chargeant de poids considérables, elle s'aplatit totalement et reprend ensuite sa forme première lorsqu'on la débarrasse de la charge à laquelle on l'avait soumise. »

Dans ces diverses expériences, le verre trempé ne montre aucun changement *visible*, et je dis *visible*, parce qu'il est possible que, par l'effet des coups répétés, la structure du verre soit altérée d'une façon imperceptible à l'œil. On sait que dans ce cas le fer forgé perd sa nature fibreuse et prend le caractère cristallin de la fonte. Autre phénomène : le verre trempé, au lieu de se briser en douze ou quinze fragments angulaires comme le verre ordinaire, se réduit littéralement en atomes. On remarque, il est vrai, quelques morceaux de quelques millimètres carrés, traversés dans tous les sens par de fines lignes de fracture, mais si l'on vient à les toucher doucement ils se réduisent absolument en poussière, ce qui prouve combien est complète la désorganisation de la masse entière. On obtient un semblable résultat en plaçant une plaque de verre trempé sur une table de manière à laisser un coin en saillie, que l'on essaie de détacher à coups de marteau. Ce coin finit par être détaché, mais aussitôt la masse entière se désagrége et se réduit en poudre. Il suit de là que le verre trempé offre des fragments moins dangereux que ceux du verre ordinaire, car ils ne sont pas coupants comme ceux-ci et ne peuvent produire de graves blessures.

Le verre trempé ne se coupe pas par le diamant; cependant on peut le soumettre à son action jusqu'à une certaine profondeur, et il résiste encore à des efforts ordinaires. Il diffère en cela du verre des gouttes du prince Rupert, qui se désagrégent complétement dès qu'on vient à écorcher légèrement une partie quelconque de leur surface. Il peut s'user au tour ou à la meule, recevoir le plus beau poli et être gravé soit au moyen de l'acide fluorhydrique, soit par l'élégant procédé au sable projeté de M. Tilghman, qui a été décrit dans ce journal (1). La trempe n'altère en rien la transparence et les propriétés premières du verre, elle ne lui enlève ni sa couleur ni son timbre particulier. Il semblerait que le verre trempé possède une force de cohésion énorme, mais que si l'on vient à troubler en un point quelconque l'équilibre de la masse, ce trouble se propageant instantanément à travers la masse entière, les molécules n'ont plus le pouvoir de se maintenir en état de cohésion.

Désireux de déterminer les valeurs relatives, au point de vue de la résistance, du verre ordinaire et du verre trempé, j'ai eu l'idée de faire des expériences analogues à celles que M. Kirkaldy fait tous les jours pour constater la résistance des aciers. Cet éminent ingénieur a bien voulu nous assister, en cette occasion, de sa grande habileté et de ses excellentes machines.

Vingt morceaux de verre ont été soumis à l'épreuve de la flexion; dix étaient trempés et dix ne l'étaient pas. Le verre de fabrication française était de la qualité connue sous le nom de verre de Rive-de-Gier. Chaque morceau mesurait à peu près 6 pouces anglais ($0^m.1542$) de longueur sur 5 ($0^m.1270$) de large, et les échantillons avaient une épaisseur moyenne de 5 à 6 millimètres. Chaque plaque s'appuyait à ses deux extrémités sur un coussinet en bois de 12 millimètres et l'effort pesant était graduellement appliqué au centre, soit par la machine à essayer, soit directement par des poids. On expérimenta sur deux morceaux de verre dont l'un trempé et l'autre ordinaire, tous les deux de la même dimension, et le certificat de M. Kirkaldy constate que le verre ordinaire céda sous un effort de 279 livres, tandis que le verre trempé résista jusqu'à la limite de 1,348 livres. Néanmoins, toute la série ne donna pas d'aussi beaux résultats, et cela tient à ce que certaines plaques avaient une dimension moindre, et que d'autres, trempées par M. de la Bastie dans des conditions purement expérimentales, ne l'avaient pas été d'une manière parfaite. L'imperfection de la trempe fut même rendue manifeste, après la destruction du verre, de trois façons différentes : 1° le verre trempé

(1) *Moniteur scientifique*, année 1871, août, p. 575.

donna lieu à des fragments en aiguilles comme le verre ordinaire; 2° vu en coupe il montra une faible ligne laiteuse, et 3° des portions de ce verre, de 25 millimètres environ de surface, se conservèrent entières pendant que toute la masse environnante était réduite en atomes. Dans tous les cas, les épreuves de pression supportées par le verre trempé dans ces expériences ne l'auraient jamais été évidemment par le verre ordinairement employé. On exerça des pressions longtemps soutenues, qui tendaient à chaque augmentation de poids à altérer la position relative des particules du verre, mais qui ne leur permettaient pas de revenir à leur place normale, ou, en d'autres termes, d'utiliser l'élasticité de la masse. Les objets en verre d'usage ordinaire sont sujets à des chocs ou à des coups violents et subits, soit qu'ils tombent d'une certaine hauteur, ou qu'ils soient mis brusquement en contact avec une substance étrangère. Dans ces conditions l'élasticité du verre trempé est mise en œuvre et lui permet de soutenir un coup incommensurablement plus fort que celui qui suffirait pour détruire le verre ordinaire, comme nous l'avons démontré par les premières expériences. Il suit de ces considérations que, pour éprouver réellement du verre, trempé ou non, il faut le soumettre au choc ou à la chute, et non à l'action prolongée de poids.

L'examen et l'expérimentation ont révélé dans cette remarquable substance un certain nombre de faits très-intéressants, au point de vue de ses caractères physiques. Le microscope nous fait voir, par exemple, que les fractures suivent une marche régulière dont la conséquence est de donner aux cristaux fragmentaires une configuration uniforme. Les plus petits cristaux que l'on peut former par la division des plus gros offrent les mêmes résultats. Les bords de ses particules ne se présentent pas laciniés et taillés en scie, comme on le remarque dans celles du verre ordinaire, et cette particularité rend bien moindres les dangers qui peuvent résulter de son brisement. Ce caractère permet même de reconnaître si le verre a été trempé ou non.

MM. Victor de Luynes et Ch. Feil ont étudié plus spécialement les caractères physiques du produit et ont communiqué à l'Académie des sciences leurs observations très-intéressantes; nous ne pouvons mieux faire que de les citer. Ils ont remarqué que la cassure de ce verre, d'après la forme et l'arrangement des fragments provenant de la rupture, rappelle celles des larmes bataviques. Quoiqu'il soit ordinairement impossible d'entamer un morceau de verre trempé à l'aide de la scie, du foret ou de la lime, sans le faire éclater, il est cependant possible, dans quelques cas particuliers, de le scier ou de le percer sans déterminer sa rupture. Ainsi, un disque peut être percé à son centre sans éclater; il se brise, au contraire, quand on le perce en tout autre point ou quand on le scie suivant un diamètre. Une plaque carrée de glace de Saint-Gobain trempée montre, lorsqu'on l'examine à l'aide de la lumière polarisée, une croix noire dont les branches sont parallèles aux côtes du carré. Il est toujours possible de scier la glace suivant ces directions, sans opérer sa rupture, mais si l'on essaie d'opérer sur la plaque en dehors de ces lignes, elle se brise infailliblement.

En regardant à la lumière polarisée les deux fragments provenant d'une plaque carrée sciée en deux, on aperçoit des bandes noires et des franges colorées dont la disposition prouve que l'état moléculaire des fragments n'est plus le même qu'avant le sciage. En plaçant ces deux fragments directement l'un sur l'autre, les franges et les bandes noires disparaissent. En les superposant en sens inverse, les franges et les bandes noires prennent l'aspect qu'elles présenteraient avec une plaque d'épaisseur double Ces faits montrent bien que tout est symétrique dans la plaque par rapport au trait de scie. On peut de plus en conclure que, le verre trempé étant dans un état de tension semblable à celui qui existe dans les larmes bataviques, on pourra toujours le scier ou le percer toutes les fois que les fragments résultant de ces opérations pourront prendre un nouvel état d'équilibre stable. L'étude dans la lumière polarisée permet d'indiquer la marche à suivre pour arriver à ces résultats. En dehors de ces conditions le verre éclate à la façon des larmes bataviques. Dans le cas de rupture, les fragments sont toujours disposés symétriquement par rapport au point où l'équilibre a été rompu. Dans les blocs et les plaques d'une certaine épaisseur où la trempe est rarement la même sur les surfaces opposées, les tensions produites sont différentes et les fragments provenant de la brisure sont plus ou moins réguliers. Avec des plaques très-minces, la trempe est plus uniforme, et la tension étant plus forte suivant les petites dimensions, la brisure est plus régu-

lière. Les fragments sont plus allongés, toujours symétriques par rapport au point qui a reçu le choc déterminant la rupture, et ils présentent souvent des effets de craquelé très-remarquables.

Le verre trempé, par son aspect, ne diffère pas du verre recuit; cependant on y observe plus fréquemment que dans ce dernier la présence de bulles qui atteignent parfois un volume considérable. L'expérience a démontré que ces bulles, dont on avait diversement expliqué la formation, se produisent presque subitement au moment de la trempe dans du verre en apparence homogène, et qui n'en laissait voir aucune trace auparavant. Cependant, lorsqu'on recuit ces verres et que les bulles semblent avoir disparu, on reconnaît à la loupe l'existence de bulles extrêmement petites à la place des bulles volumineuses qui se trouvaient dans le verre trempé. Le même verre étant trempé de nouveau, les bulles reprennent par la trempe leur volume primitif. Ce sont donc les bulles extrêmement petites provenant des matières gazeuses retenues par le verre qui subissent, par le fait de la trempe, la dilatation énorme qui les amène au volume qu'elles présentent dans le verre trempé.

Or, au moment où le verre se trempe, sa densité diminue et son volume augmente, comme cela aurait lieu sous l'influence d'une traction considérable exercée sur sa surface. C'est sous l'influence de cette traction, qui produit sur ces bulles gazeuses le même effet qu'une diminution de pression, qu'à lieu leur dilatation. Des bulles à peu près sphériques acquièrent ainsi un diamètre au moins douze fois plus grand, ce qui correspond à un volume au moins de dix-sept cents à dix-huit cents fois plus considérable; et, par suite, si la loi de Mariotte est applicable dans ce cas, à une pression dix-sept cents à dix-huit cents fois plus faible.

Tels sont les phénomènes remarquables exposés par MM. de Luynes et Feil dans leur communication, dont nous avons cité fidèlement les points principaux. Ces savants annoncent qu'ils continuent l'étude de ces faits, qui, *tout en jetant du jour sur la nature du verre trempé, permettront peut-être aussi d'expliquer certains phénomènes naturels.*

J'ai expliqué ce qu'était le verre trempé et comment on le produisait, j'ai décrit ses caractères principaux, ceux, au moins que nous connaissons jusqu'à ce jour; il me reste à indiquer dans quelles directions il pourrait recevoir des applications pratiques. Il n'est pas, je crois, un coin du domaine des arts, des sciences et des manufactures, où l'usage du verre n'ait été apprécié pour ses immenses services; je ne parlerai pas de son emploi dans la vie sociale, il y est illimité. Ces simples observations indiquent l'importance du nouveau produit. Avec le verre trempé, le mineur pourra avoir une lampe de sûreté plus sûre que celle dont le dota Davy; l'ingénieur disposera d'un manomètre capable de supporter les pressions de vapeur les plus élevées et les alternatives de chaud et de froid sans crainte de rupture de son instrument. Dans les opérations chimiques, le verre trempé pourra être substitué au plomb dans les cuvettes, et permettra d'avoir des appareils en verre plus durable, et pourtant moins coûteux. Les brasseurs pourront en doubler à l'intérieur leurs cuves, qu'il sera alors facile de nettoyer et de conserver exemptes de ces germes organiques qui s'incrustent dans le bois et dont la reproduction et le développement occasionnent trop souvent des préjudices si considérables dans le procédé de fermentation de la bière. Pour les conduites d'eau, le verre trempé offrira les avantages de la résistance, sans les inconvénients de la corrosion, et même je me suis laissé dire que les essayeurs pourraient l'employer au lieu de platine dans quelques opérations. On en pourra fabriquer, pour les machines à filer la soie, les guides faits aujourd'hui en verre ordinaire, et se garantir ainsi de leur rupture, si fréquente par le passage rapide des fils, qui arrête malheureusement toute l'opération. Depuis la publication de la découverte de M. de la Bastie, un ingénieux Américain a eu l'idée d'appliquer le nouveau produit à la fabrication des caractères typographiques et des rouleaux pour les presses à imprimer, et cette idée est en voie de se réaliser sous une forme pratique. Je ne saurais vous indiquer tout ce que promet l'application du verre trempé aux objets de la vie usuelle; je vous dirai seulement qu'il pourra bien remplacer certains ustensiles en porcelaine et ajouter une valeur réelle et permanente aux objets en verre de toute nature. On en fabrique déjà des verres de lampe qui résistent parfaitement aux variations extrêmes de température, et il est fort probable qu'il pourra remplacer l'émail dans les vases culinaires et autres récipients de tout autre emploi.

En résumé, M. de la Bastie a démontré que, contrairement à l'opinion généralement admise, la trempe donne au verre une solidité bien supérieure à celle du verre recuit, et cette découverte importante se présente, ainsi que le dit M. de Luynes, avec des caractères tellement nets qu'il n'est pas permis de douter que plusieurs de ses applications ne soient prochaines.

FERMENTS ET FERMENTATIONS

Par M. Charles Blondeau.

DE LA FERMENTATION ALCOOLIQUE. — CONSÉQUENCES DE CETTE FERMENTATION (1)

Nous voici arrivé au moment où il nous devient possible de donner une définition de la fermentation pouvant s'appliquer à tous les cas dans lesquels nous voyons ce phénomène se produire. Nous désignons sous le nom de *fermentation* toute modification ayant lieu dans une matière organisée vivante ou récemment privée de la vie, sous l'influence des cellules qui entrent dans sa composition, lesquelles jouissent de la propriété de secréter des substances figurées ou non que l'on nomme *ferments* et dont le rôle consiste à agir sur la matière fermentescible avec laquelle ils se trouvent en rapport, de manière à la simplifier, à la dédoubler, en séparant les divers éléments qui la composent, ou bien au contraire en agissant à la manière d'une force synthétique, à réunir les éléments en présence, de manière à en former une substance plus compliquée dans sa composition, ou enfin à changer simplement son état isomérique.

Cette manière d'envisager la fermentation était déjà connue ; elle avait été proposée depuis longtemps par un chimiste distingué qui l'avait fait connaître, avant même que l'on sût quel était le rôle que jouent les cellules dans cette opération. M. Berthelot avait dit dans l'important ouvrage qu'il a publié sur la synthèse chimique : « La présence de la levûre de bière réalise les meilleures conditions pour la transformation du sucre en alcool et acide carbonique, mais elle n'est pas absolument nécessaire. » Et il ajoute : « A côté des fermentations *à ferments figurés*, se trouve toute la classe des fermentations produite par les *ferments solubles*, pour lesquels on ne saurait admettre l'influence d'un organisme spécial : telles sont en effet les transformations de l'amidon en dextrine, puis en glycose, les dédoublements des glucosides, la solubilité restituée aux matières albuminoïdes par le suc gastrique, etc. » Il dit encore : « Envisager comme solution du problème un acte vital, ce n'est pas résoudre la difficulté, » et il pense qu'on doit rapprocher l'action des ferments organisés de celle des ferments solubles, en admettant que les fermentations à ferments vivants sont dues à des ferments solubles que la substance fermentescible rencontre, soit dans l'organisme, soit en dehors de l'organisme de ces petits êtres qui les sécrètent. »

Nous adoptons complétement cette manière de voir, cependant on nous permettra d'ajouter que ces ferments solubles, causes premières des diverses fermentations, sont produits et engendrés par les cellules qui entrent dans la composition des corps organisés, et que l'on doit considérer comme le principe d'où dérive toute fermentation.

C'est sous ce point de vue que la théorie de M. Pasteur diffère complètement de celle de M. Berthelot, ainsi que de la nôtre, car le savant panspermiste admet que chaque fermentation a son ferment spécial, et que dans toute fermentation, l'intervention d'un ferment figuré est nécessaire; que ce petit être produit la transformation qui sert à caractériser la fermentation, *en respirant* l'oxygène du corps fermentescible, et en s'appropriant le corps tout entier, puis le dédoublant de façon à sécréter, pour ainsi dire, les produits fermentés. M. Pasteur ajoute encore : que tout ferment figuré de fermentation et de putréfaction est apporté par l'air, et n'a besoin pour se développer que de l'azote à l'état soluble, de l'acide phosphorique, et d'une manière fermentescible hydroxycarbonée.

(1) Voir les numéros du *Moniteur scientifique* des mois d'octobre et novembre 1875, et de février 1876.

Nous croyons avoir suffisamment démontré qne cette dernière théorie n'est plus soutenable depuis qu'on a fait voir que la fermentation alcoolique peut se produire dans des milieux complétement dépourvus de ferments figurés ; aussi croyons-nous ne pas devoir revenir sur un sujet que nous regardons comme complétement épuisé, et nous nous bornerons à présenter quelques nouvelles considérations sur le rôle que joue la respiration chez les êtres organisés, et en particulier chez les ferments figurés.

La question de la fermentation a fait un grand pas, et a acquis une généralité qui a permis d'interprêter un grand nombre de phénomènes naturels, le jour où l'on a reconnu qu'elle n'était pas uniquement due à l'intervention d'un ferment spécial, mais qu'elle pouvait se produire même en l'absence de tout ferment figuré. Du moment où l'on eut constaté que toute cellule organisée jouit de la propriété de faire fermenter le sucre, on a bien été forcé de reconnaître que le dédoublement qu'éprouve cette substance sous l'influence de la cellule, était un phénomène général, correspondant à quelque grande loi de la nature, laquelle ne peut se manifester qu'à la condition que le sucre, qui est si abondamment répandu dans l'économie des êtres organisés, éprouve une transformation par suite de laquelle il fournit un liquide combustible, qui, en brûlant, produit la chaleur nécessaire à cette économie.

Cette interprétation du mode de production de la chaleur dans l'organisme vivant conduit tout naturellement à reconnaître que la cellule qui joue le principal rôle dans cette transformation, est aussi la première à profiter de la chaleur développée dans cette circonstance, car elle a besoin de cette chaleur pour croître, se propager, et parcourir ainsi les différentes phases de son existence.

L'expérience est venue confirmer ces prévisions, et prouver que toute cellule organisée joue, en effet, le rôle de ferment, et possède ainsi la faculté de donner naissance au liquide au moyen duquel s'engendre la chaleur que l'on observe dans l'économie des êtres organisés.

C'est aussi parce qu'une fermentation continue se produit au sein des organes. que l'on voit se dégager continuellement de l'acide carbonique des corps organisés, encore bien qu'ils se trouvent placés à l'abri du contact de l'air, et ce dégagement ne peut provenir que d'une fermentation produite dans l'organisme. Cette fermentation continue ne peut être entretenue que par le sucre qui s'engendre également dans l'économie et dont le dédoublement donne lieu à de l'alcool, dont la combustion ne peut avoir lieu qu'au moyen de l'oxygène emprunté à l'atmosphère. Telle est la raison pour laquelle l'air est nécessaire à l'existence de tous les êtres organisés, puisque tous ces êtres ont besoin de chaleur pour vivre, et que la combustion qui développe cette chaleur ne peut être entretenue qu'au moyen de l'oxygène emprunté à l'atmosphère.

Comme une chose aussi importante que celle qui consiste à faire connaître l'origine de la chaleur animale, ne saurait être établie d'une manière trop évidente, nous mentionnerons quelques-unes de nos expériences qui nous semblent prouver d'une manière incontestable quelle est l'origine de cette chaleur.

Si l'on prend deux grenouilles à peu près semblables, et que l'on place chacune d'elles dans un flacon muni d'un double fond percé de trous, au-dessous duquel on a introduit de l'eau de baryte, l'un de ces flacons restant constamment ouvert tandis que l'autre est maintenu fermé, et si l'on observe que l'animal emprisonné continue à dégager de l'acide carbonique, ce gaz ne peut provenir que d'une fermentation qui s'est accomplie au sein de ses organes. Si, en effet, cet acide carbonique provient du dédoublement du sucre, qui a donné naissance à ce gaz ainsi qu'à de l'alcool, ce dernier doit se trouver répandu au milieu des organes de l'animal soumis à l'expérimentation, car, dans ce cas, il ne saurait y avoir combustion, et la température de la grenouille devra être la même que celle du milieu ambiant.

La grenouille placée dans les conditions que nous venons de faire connaître, peut y vivre pendant plusieurs jours, et pendant tout ce temps elle émet continuellement de l'acide carbonique, ainsi que nous nous en sommes assuré en renouvelant à plusieurs reprises l'eau de baryte du flacon, ce que nous avons pu faire à l'aide d'un tube recourbé placé à la partie inférieure du flacon, et dont la courbure dirigée tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, permettait de renouveler le liquide sans ouvrir l'appareil. Nous avons pu constater ainsi que l'eau

de baryte s'était troublée pendant tout le temps qu'a duré l'expérience; de l'acide carbonique s'était donc continuellement dégagé, et si ce gaz est le résultat d'une fermentation se produisant dans l'économie, de l'alcool a dû prendre simultanément naissance, et doit se retrouver intact dans les organes de l'animal.

Pour nous assurer de ce fait, nous avons retiré la grenouille, qui était encore vivante, après trois jours de séjour dans l'intérieur du flacon, et nous avons examiné sa température en introduisant un thermomètre très-sensible dans le rectum, et nous avons trouvé que la température indiquée par cet instrument était sensiblement la même que celle du milieu extérieur dans lequel ce thermomètre marquait 15 degrés.

Après avoir mis à mort la grenouille, nous la coupâmes en morceaux, puis nous la soumîmes à la distillation, en l'introduisant dans une cornue où nous avions mis de l'eau que nous portâmes à l'ébullition. Dans les premiers produits qui passèrent à la distillation, nous pûmes recueillir un centimètre cube environ d'un liquide inflammable, possédant l'odeur et la saveur de l'alcool.

Dans le second flacon où nous avons également placé une grenouille, et qui se trouvait dans les mêmes conditions que celle dont nous venons de parler, avec cette seule différence, que, n'ayant pas fermé le flacon, l'animal qu'il contenait s'était trouvé en rapport constant avec l'atmosphère. L'animal ainsi confiné a parfaitement vécu, et pendant tout le temps de son séjour dans l'intérieur du vase, il a dégagé de l'acide carbonique. Au bout de trois jours, nous avons mis fin à l'expérience en sacrifiant la grenouille, en la coupant par morceaux, et la soumettant à la distillation. Mais avant de pratiquer cette opération, nous avions eu le soin de prendre sa température que nous trouvâmes à 18 degrés, c'est-à-dire de 3 degrés supérieure à celle du milieu ambiant.

La distillation ne nous ayant pas permis de recueillir des traces sensibles d'alcool, nous en tirâmes la conclusion que ce liquide avait dû être brûlé par l'oxygène de l'air au fur et à mesure de sa production dans l'organisme, et que c'était à la chaleur développée par cette combustion que l'animal était redevable de l'excès de température observé.

Nous ne nous sommes pas contenté d'avoir établi expérimentalement que l'alcool est engendré dans l'organisme, où il est brûlé pour produire la chaleur animale, mais nous avons cherché à démontrer que ce liquide prend également naissance dans l'organisme végétal, et qu'il y est détruit par les mêmes procédés qui le font disparaître chez les animaux, en produisant la chaleur que réclame leur organisation. Pour cela nous avons repris la même série d'expériences, et avec des appareils disposés ainsi que nous l'avons précédemment indiqué; seulement nous avons remplacé les grenouilles par des feuilles fraîches de rhubarbe, et nous avons maintenu l'un des flacons hermétiquement fermé, tandis que l'autre est resté débouché, et en communication constante avec l'atmosphère. Ces deux flacons, munis de thermomètres, ont été abandonnés à eux-mêmes pendant quarante-huit heures, et pendant ce temps ils sont restés exposés à l'influence d'une température qui a varié entre les limites de 18 à 20 degrés. Pendant tout le temps de leur séjour dans l'intérieur des flacons, les feuilles de rhubarbe ont laissé dégager de l'acide carbonique, aussi bien celles qui étaient en rapport avec l'air que celles qui étaient privées du contact de ce fluide; mais celles qui étaient contenues dans le flacon bouché ont laissé dégager à la distillation une quantité très-notable d'alcool, tandis que celles qui étaient restées en communication avec l'atmosphère n'ont pas fourni la moindre trace de liquide inflammable. D'ailleurs la température des feuilles contenues dans le flacon bouché est restée la même que celle du milieu ambiant, tandis que les feuilles placées dans le flacon ouvert ont indiqué constamment une élévation de température supérieure de 2 à 3 degrés à celle de ce même milieu.

Ces expériences prouvent évidemment que de l'alcool prend naissance aussi bien dans l'économie végétale que dans l'économie animale, et que ce liquide est brûlé dans l'un et l'autre cas par l'oxygène de l'air, et que c'est de cette combustion que résulte la chaleur animale et végétale.

Mais ce n'est pas seulement de la matière organisée et vivante qu'il se dégage continuellement du gaz acide carbonique, dont on ne peut attribuer la production à l'action de l'oxygène de l'air, puisque ce gaz se dégage aussi bien en l'absence qu'en présence de ce fluide.

Quand on observe le même phénomène dans des matières organiques en décomposition, on est en droit d'attribuer le dégagement d'acide carbonique qui se produit, même en l'absence de l'air, à une fermentation qui a lieu au sein de la masse en décomposition. C'est, du reste, une opinion que des expériences directes sont venues confirmer.

Lorsqu'on observe du fumier en voie de décomposition, on remarque qu'il s'en dégage en abondance de l'acide carbonique, en même temps qu'il se produit dans l'intérieur une quantité de chaleur capable d'en déterminer l'inflammation, si on n'avait la précaution de le maintenir dans un grand état d'humidité. La chaleur qui se développe dans cette circonstance peut s'expliquer en admettant l'action directe de l'oxygène sur les matériaux qui entrent dans la composition du fumier; opinion du reste peu probable quand on examine la nature de ces matériaux, généralement fort peu combustibles à la température ordinaire, surtout quand ils sont imprégnés d'humidité. On peut à plus juste titre admettre la formation d'un produit combustible à la température ordinaire, et qui, tel que l'alcool, prendrait naissance à la suite d'une fermentation. Cette dernière opinion nous paraissant la plus probable, nous avons cherché à voir si l'expérience vient la confirmer.

Nous avons pris dans une masse de fumier en pleine fermentation, et dont la température était supérieure de 10 degrés à celle de l'air extérieur qui était en ce moment de 19°.5. 2 kilogrammes de cette matière ont été partagés en deux parties égales, du poids de 1 kilogramme chacune, et que nous avons placée dans deux flacons à large ouverture, et que nous avons maintenue séparée de l'eau de baryte introduite à la partie inférieure. L'un de ces flacons est resté constamment ouvert, l'autre, au contraire, a été hermétiquement fermé au moyen d'un bouchon au travers duquel passait la tige d'un thermomètre et un tube de dégagement. Le flacon ouvert contenait également un thermomètre destiné à faire connaître les variations de température que pouvait éprouver la masse en fermentation.

Notre expérience ainsi préparée, nous abandonnâmes nos flacons à eux-mêmes pendant quarante-huit heures dans une salle dont la température ne varia pas d'une manière sensible pendant la durée de l'expérience, et qui se maintint constamment à 19 degrés. Au bout de ce laps de temps, nous examinâmes ce qui s'était passé dans l'intérieur de nos deux flacons.

Dans le premier, dans celui qui était resté constamment ouvert, nous remarquâmes qu'un grand dégagement d'acide carbonique avait eu lieu, car l'eau de baryte s'était fortement troublée, et en même temps il s'était produit une forte élévation de température, car, tandis qu'un thermomètre extérieur indiquait 19 degrés, celui qui était placé dans l'intérieur du flacon marquait 32 degrés.

D'où pouvait provenir cette élévation de température, si ce n'est de la combustion de quelques-uns des éléments contenus dans la masse du fumier? Nous fûmes ainsi conduit à rechercher si nous ne retrouverions pas dans cette occasion une certaine quantité du liquide dont nous avions reconnu la présence dans tant de circonstances diverses, c'est-à-dire de l'alcool. Pour cela nous versames sur le fumier contenu dans le flacon, une certaine quantité d'eau distillée, et, après l'avoir agitée vivement et l'avoir laissée séjourner pendant un temps suffisant, en contact avec la matière en décomposition, nous filtrâmes le liquide et le soumîmes à la distillation, puis nous cherchâmes à constater dans les produits de cette opération la présence de l'alcool.

Dans cette circonstance notre recherche fut vaine, et nous fûmes forcé d'en conclure que si dans la fermentation du fumier il s'était produit de l'alcool, ce liquide avait dû être brûlé au fur et à mesure de sa formation.

L'examen du second flacon, celui qui était resté bouché, devait nous confirmer dans cette manière de voir. En effet, de l'acide carbonique s'était dégagé du flacon pendant toute la durée de l'expérience, ce que prouvait le trouble manifeste de l'eau de baryte placée à la partie inférieure, et cependant cet acide ne pouvait pas provenir d'une combustion, puisque le fumier avait été mis à l'abri du contact de l'air, et que d'ailleurs sa température s'était continuellement abaissée, puisqu'à l'origine elle était de 30 degrés, et qu'à la fin de l'expérience elle n'était plus que de 21° 5, c'est-à-dire de 2° 5 supérieure à celle du milieu ambiant qui était de 19 degrés.

Ces résultats nous prouvent évidemment qu'il n'y a point eu de combustion dans l'intérieur du flacon bouché, et si de l'acide carbonique s'est dégagé, si de l'alcool s'est formé à la suite d'un acte de fermentation, ce dernier doit se retrouver intact dans la matière qui a été soustraite à l'action de l'air.

L'expérience est venue confirmer cette prévision, car, après avoir soumis à l'action de l'eau distillée le fumier contenu dans notre second flacon, et après avoir distillé ce liquide, nous pûmes retirer des premiers produits qui passèrent à la distillation, une quantité très-notable d'un liquide inflammable, jouissant de toutes les propriétés de l'alcool, dont il possédait d'ailleurs l'odeur et la saveur qui suffisent à le caractériser.

Des résultats de cette expérience, nous nous croyons en droit de conclure que dans l'acte de la fermentation du fumier, il y a production d'alcool, et que c'est par suite de la combustion de ce liquide au contact de l'oxygène de l'air, que se produit cette grande quantité de chaleur que l'on observe dans tout fumier qui fermente. Et, en effet, toutes les conditions requises pour que la fermentation alcoolique puisse se produire, se trouvent réunies dans cette matière en voie de décomposition. Des substances sucrées entrent dans la composition des excréments des animaux, et le ferment qui détermine la décomposition du sucre n'est autre chose qu'un végétal mycodermique d'une blancheur éclatante, dont le mycélium envahit peu à peu toute la masse et la met en fermentation. C'est, du reste, ce que nous avons constaté en mettant en rapport ce mycélium avec de l'eau sucrée, et en nous assurant qu'il avait déterminé immédiatement la fermentation de la substance en dissolution. Ce ferment ne diffère de la levûre de bière qu'en ce qu'il provoque la fermentation à une température bien inférieure à celle à laquelle cette dernière entre en action.

La combustion lente qui se produit au sein d'une matière en voie de décomposition concourt à la désorganiser complétement, et lui permet ainsi de fournir aux plantes les principes minéraux dont elles ont besoin pour se développer, lesquels se trouvent mis en liberté par le fait même de cette combustion, en même temps que l'élévation de température qui en résulte agit favorablement sur la germination des graines qui se trouvent en rapport avec le fumier. Dans le cas actuel, la combustion de l'alcool sert encore à entretenir la vie à la surface du globe, en fournissant à la fois aux végétaux la chaleur et les éléments qui entrent dans la constitution de leurs tissus.

Les expériences que nous venons de citer nous prouvent que, toutes les fois que nous observons dans la matière organisée, vivante ou morte, un dégagement spontané d'acide carbonique accompagné d'une élévation de température, ce double phénomène est toujours précédé d'un phénomène antérieur, d'une fermentation qui dédouble le sucre en acide carbonique et alcool, et c'est la combustion de ce dernier, par l'entremise de l'oxygène de l'air, qui donne naissance au dégagement de chaleur que l'on observe. Ces expériences prouvent encore que l'alcool est le combustible auquel la nature a recours toutes les fois qu'elle a besoin d'engendrer de la chaleur, et de là il résulte que la fermentation est un fait général, qui doit se produire dans l'économie animale et végétale, toutes les fois que des matières sucrées y prennent naissance, et sont ainsi utilisées pour fournir la chaleur qu'elle réclame.

Pour que la combustion de l'alcool puisse avoir lieu, et que par suite la chaleur puisse se produire, la présence de l'air est nécessaire. C'est ce qui explique le rôle important que joue ce fluide dans la vie des êtres organisés, car l'oxygène de cet air, en déterminant la combustion de l'alcool, détermine également la production de chaleur indispensable à toute existence. Il en résulte que la respiration, où l'acte par lequel les êtres vivants font parvenir de l'air dans l'intérieur de leur organisme, doit être un fait auquel aucun de ces êtres ne saurait se soustraire, car c'est le seul moyen de faire parvenir à leurs organes l'élément qui doit servir à opérer la combustion de la substance qui engendre la chaleur. Mais les moyens par lesquels la nature met en rapport l'alcool et l'oxygène qui opère la combustion ne sont pas aussi simples qu'on l'admet généralement, aussi croyons-nous nécessaire de donner quelques mots d'explication pour parvenir à élucider la question.

Nous avons eu déjà l'occasion de dire que toutes les fois qu'une membrane mince, un corps réduit en globules très-fins ou en filaments très-déliés, se trouvent en rapport avec

des fluides élastiques, et en particulier avec l'oxygène, ils possèdent la propriété de condenser ce gaz, et de l'amener ainsi à un état sous lequel il lui devient facile d'entrer en combinaison avec les substances combustibles. D'après cela, l'oxygène, en pénétrant dans l'intérieur du poumon, se trouve en contact avec la membrane très-mince qui forme les parois des cellules de cet organe, change alors d'état, se liquéfie sous l'influence de cette membrane, forme ainsi une couche continue qui s'étend d'une manière uniforme sur la paroi des cellules pulmonaires, pénètre par voie d'endosmose jusque dans les vaisseaux capillaires qui rampent à la surface intérieure de ces cellules, dans l'intérieur desquels les globules du sang veineux, amené par l'impulsion du cœur, viennent se débarrasser de l'acide carbonique dont ils sont chargés, pour prendre de l'oxygène qui se trouve dans des conditions convenables pour que cet échange puisse se produire.

Le globule sanguin, après s'être dépouillé de son acide carbonique et l'avoir échangé contre une quantité sensiblement égale d'oxygène, revient au côté gauche du cœur par l'intermédiaire des veines pulmonaires, et est lancé par les contractions du ventricule dans les vaisseaux qui forment le système artériel. Tant qu'il chemine dans ces vaissaux, le sang oxygéné conserve sa couleur rutilante, mais une fois qu'il est parvenu à l'extrémité des artères et qu'il pénetre dans leurs ramifications, que l'on a nommées vaisseaux capillaires, les globules sanguins éprouvent dans l'intérieur de ces vaisseaux une certaine compression qui les force à abandonner l'oxygène dont ils sont chargés; alors le gaz qui se trouve mis en liberté, et en quelque sorte à l'état naissant, se combine au carbone et à l'hydrogène de l'alcool qui existe en dissolution dans le sang. A la suite de cette action chimique, source de la chaleur qui se manifeste dans le corps des animaux, les globules du sang se chargent de l'acide carbonique produit dans cette réaction, changent de couleur, prennent une teinte brune, et par leur ensemble constituent le sang veineux, lequel conserve le gaz dont il est chargé jusqu'à ce qu'il parvienne dans les capillaires du poumon où il subit la même action que nous venons de décrire, et à la suite de laquelle il perd son acide carbonique pour l'échanger contre de l'oxygène qui a pénétré dans les vaisseaux. Une preuve que les choses se passent ainsi que nous venons de le dire, c'est que toutes les fois que les nerfs vaso-moteurs, qui jouissent, comme on le sait, de la propriété de faire varier le diamètre des vaisseaux capillaires, viennent, par une circonstance fortuite, à élargir le calibre de ces vaisseaux, la transformation du sang artériel en sang veineux n'a plus lieu, et c'est du sang rouge qui passe dans les veines. C'est donc dans l'intérieur des vaisseaux capillaires que s'engendre la chaleur nécessaire à l'existence des animaux à sang chaud, ainsi du reste que l'a parfaitement démontré M. Cl. Bernard dans ses études sur la chaleur animale.

Quant aux poissons et aux animaux aquatiques qui respirent à l'aide de branchies, la seule différence qui se présente dans leur mode de respiration consiste en ce que les membranes ou filaments qui constituent leur appareil respiratoire, sont capables d'enlever à l'eau l'oxygène qui s'y trouve en dissolution, lequel vient se condenser à la surface des branchies avant de pénétrer dans les vaisseaux qui contiennent le sang, et auxquelles ce dernier vient emprunter le gaz nécessaire pour que l'hématose puisse se produire.

Quant aux animaux pourvus de trachées, leur respiration s'effectue d'une manière semblable à celle qui a lieu chez les animaux munis de poumons; enfin, ceux qui sont privés de tout organe spécial affecté à cette fonction, elle s'exerce encore au moyen de la peau qui recouvre leur corps, et dont la faculté condensante est aussi développée que celle de la membrane du poumon, à la condition toutefois qu'elle soit maintenue dans un état d'humidité convenable à la fonction qu'elle doit remplir. C'est ce qui s'observe chez quelques reptiles, et en particulier chez les grenouilles, dans lesquelles l'hématose se produit anssi bien par la peau que par le poumon.

Quand l'être organisé se réduit à une simple cellule, cet organisme élémentaire conserve encore la faculté de condenser l'oxygène de l'air et de le transmettre sous cette forme à l'alcool qui se trouve en dissolution dans le liquide qui la baigne de toute part.

L'air est aussi indispensable à la respiration des végétaux qu'à celle des animaux, et elle s'effectue d'une manière analogue. La condensation de l'oxygène a lieu dans ce cas par l'intermédiaire des feuilles et des organes foliacés. Ce qui le prouve, c'est que lorsqu'on place

sous l'eau et dans un vase de verre, des feuilles que l'on expose aux rayons du soleil, le gaz oxygène qu'elles avaient condensé se dégage sous l'influence de la lumière. Dans l'obscurité, le gaz condensé est enlevé aux membranes qui constituent les feuilles par les globules organisés qui circulent dans la séve et facilitent ainsi, pendant le trajet de ce liquide au travers de la plante, la combustion de l'alcool qui s'y trouve engendré à la suite de la fermentation du sucre contenu dans la séve. Le gaz acide carbonique qui résulte de cette combustion est expulsé par les mêmes organes qui avaient servi pendant le jour à la condensation de l'oxygène. Ainsi, sous ce rapport, c'est avec raison qu'on a assimilé les feuilles des plantes aux poumons des animaux.

Tous les êtres organisés ont donc besoin d'air pour respirer et pour vivre, parce qu'ils ont tous besoin de chaleur pour entretenir leur existence, aussi en consomment-ils de plus ou moins grandes quantités pour satisfaire aux besoins de leur calorification. Au nombre des êtres qui en réclament le moins se trouvent les ferments. Ainsi, le ferment qui existe tout formé dans le grain de raisin a-t-il besoin d'un certain degré de chaleur pour commencer son évolution, et cette chaleur ne peut lui être fournie qu'au moyen de l'oxygène qui détermine la combustion d'une petite quantité d'alcool qui accompagne le ferment. Mais aussitôt que le mouvement initial s'est déterminé, il se continue au moyen de l'oxygène qui se trouve en dissolution dans le liquide et qui suffit aux besoins de sa respiration. Dans ce cas encore, on peut dire que l'oxygène est nécessaire à la vie du ferment, puisqu'elle ne peut commencer à se manifester qu'en présence de ce gaz, et qu'elle ne peut continuer qu'au moyen de l'oxygène dissout dans le liquide.

L'oxygène, qui à l'origine avait reçu le nom d'*air vital*, justifie parfaitement cette appellation qu'il avait reçue de Lavoisier, en ce sens qu'il est la cause première de la production de chaleur qui détermine le mouvement vital ; mais notre illustre chimiste avait laissé à déterminer la nature du combustible sur lequel se porte son action ; et c'est à quoi nous croyons être parvenu à la suite de nos recherches sur les fermentations qui se produisent dans l'économie végétale et animale.

Nous conclurons donc, à la suite des faits que nous venons d'exposer, que la production de la chaleur dans l'organisme est aussi nécessaire, aussi indispensable à la vie de l'être organisé, que la nutrition elle-même ; que l'oxygène condensé est l'agent au moyen duquel cette chaleur se produit, car elle est la conséquence de l'union de ce corps avec les éléments de l'alcool, lequel prend naissance dans l'organisme à la suite de la fermentation alcoolique qu'éprouve le sucre engendré lui-même dans l'économie. Cette fermentation est donc aussi nécessaire à la vie que la respiration elle-même, et d'après cela on ne doit pas être étonné de la voir continuellement se produire au sein de la matière vivante.

L'ESSENCE DE ROSE

S'il y a un pays bien fait pour inspirer les poètes orientaux, c'est assurément la vallée de Kezanlik, située au sud des monts Balkans, dans la Roumélie. Jamais on n'a rêvé décor de féerie plus printanier. Aussi loin que s'étend la vue, on ne découvre que des rosiers sakis couverts de fleurs. La terre en est jonchée ; les rochers disparaissent sous les bouquets. On dirait une magnifique Fête-Dieu naturelle.

Bien avant la conquête d'Andrinople, par Amurat I^{er}, au XIV^{e} siècle, les roses de Kezanlik étaient déjà célèbres, et les essences qu'on en tirait rivalisaient avec celles de Perse et d'Égypte. Aujourd'hui encore c'est la distillation de l'huile de rose qui fait vivre les habitants de cette vallée.

Voici quelques détails sur la culture de la fleur et sur la fabrication de l'essence :

Les roses roses et les roses blanches de Chio poussent naturellement sur le versant des monts Balkans ; on a été obligé, cependant, pour développer la production, de faire des plantations nouvelles. Il est facile de se procurer, à Kezanlik ou au village de Carlova, 300 touffes à planter pour 11 francs. Trois ans après leur mise en terre, les rosiers commencent à pro-

duire, et pendant dix ans il n'est plus nécessaire de les renouveler. Les arbustes poussent à leur guise. On se borne à enlever les branches mortes, mais on ne les taille jamais.

C'est au milieu du mois de mai que les fleurs paraissent et que la vallée devient admirable à voir. Pendant trois semaines, on procède à la récolte. Il faut que les fleurs cueillies le matin soient travaillées le jour même, si l'on ne veut rien perdre de leur parfum. A cet effet, on les met à distiller pendant deux heures dans l'eau; puis on les retire et l'on fait de nouveau distiller l'eau parfumée. L'essence, plus légère, apparaît bientôt à la surface du liquide, et il est facile de la recueillir avec une cuillère.

Il faut 26 kilogrammes de roses, ou environ 130,000 fleurs, pour produire 30 grammes d'huile.

Quand on saura que la production de Kezanlik est évaluée à 2,000 kilogrammes d'essence, on pourra se faire une idée du nombre de rosiers qui croissent dans la vallée.

1 kilogramme d'essence vaut en moyenne 1,000 francs.

Pour le travail de la cueillette et de la distillation, on emploie surtout des femmes et des enfants, dont le salaire est de 50 centimes par jour.

C'est vers le 15 juin que les huiles nouvelles apparaissent sur le marché et sont expédiées dans les ports voisins. Souvent les négociants chargés de vendre ce parfum précieux le falsifient en y mêlant des odeurs beaucoup plus communes. Une des fraudes les plus fréquentes consiste à ajouter à l'essence de rose un tiers ou un cinquième d'huile de géranium d'Anatolie. Cette dernière falsification est maintenant passée en usage et acceptée par le commerce.

L'industrie élégante que nous venons de décrire fait la richesse des habitants de Kezanlik, qui sont au nombre de 12,000, dont 8,000 Bulgares et 4,000 Mahométans.

ÉTUDE HISTORIQUE ET CHIMIQUE

POUR SERVIR A

L'HISTOIRE DE LA FABRICATION DU ROUGE TURC OU D'ANDRINOPLE

ET A LA THÉORIE DE CETTE TEINTURE (1)

Par Théodore Chateau

Chimiste, membre correspondant des Sociétés industrielles de Mulhouse, d'Amiens, d'émulation de la Seine-Inférieure, des sciences de Lille, etc.

TROISIÈME PARTIE

DES HUILES. — *Huiles tournantes; huiles modifiées, huiles oxydées, etc.*

§ LIV

Les huiles fixes, végétales et animales, ne sont pas toutes également propres à la préparation de la teinture en rouge d'Andrinople. Celles employées généralement à cet usage sont des huiles d'olive provenant, pour la plus grande partie, des États du Levant, de l'Italie ou du Midi de la France. — On les distingue des autres corps gras fluides par la dénomination d'*huiles tournantes*, qui rappelle la propriété qu'elles présentent, étant mêlées à une faible dissolution alcaline, de produire une émulsion lactescente.

L'huile d'olive tournante (nous verrons plus loin qu'on peut donner la propriété tournante à toute autre huile végétale) est un mélange d'*huile d'infect*, ou *d'enfer* et d'*huile de recence*, ou une huile lampante qui est trouble, chargée de mucilage et qui se dissout complétement dans une lessive alcaline.

---

(1) Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, année 1876, janvier p. 7; février, p. 152; mars, p. 301; avril, p 401, et mai, p. 500.

Une huile de cette nature est d'autant plus estimée que l'émulsion est plus parfaite, et que sa partie grasse met plus de temps à se séparer du liquide aqueux.

§ LV

MOYEN USUEL POUR RECONNAITRE LA QUALITÉ DE L'HUILE D'OLIVE TOURNANTE

« Pour distinguer une huile tournante d'une huile ordinaire ou flambante, il suffit d'en laisser tomber une ou deux gouttes dans un verre à expérience en partie remplie d'une dissolution de soude caustique marquant 1 $^1/_2$ à 2 degrés; la première devient opaque; la seconde reste transparente. C'est le procédé que suivent ordinairement les industriels qui vendent ou qui achètent les huiles tournantes, et ils jugent, d'après le plus ou moins d'opacité des gouttes oléagineuses, si la propriété qu'ils recherchent est plus ou moins développée dans l'échantillon d'huile soumise à l'essai. » (J. Pelouze.)

§ LVI

MOYEN POUR RECONNAITRE LA QUALITÉ DES HUILES TOURNANTES NATURELLES, DANS LA TEINTURE EN ROUGE TURC, PAR M. BOLLEY, DE ZURICH (1854)

« Pour essayer l'huile d'olive qu'on destine à la teinture en rouge turc, M. Bolley recommandait, en 1854, le moyen suivant comme fournissant des résultats très-sûrs.

« On verse dans une éprouvette 20 grammes de l'huile qu'on veut essayer avec 10 fois son volume d'une solution de potasse marquant 4° Baumé, ou du poids spécifique de 1.03. L'essai de l'huile en question, ou de plusieurs huiles du même genre, se fait simultanément avec celui sur un échantillon d'une huile qu'on sait être pure et authentique et qu'on a conservé comme échantillon normal. On agite toutes ces huiles également avec la solution de potasse. Une huile de bonne qualité fournit une liqueur laiteuse, dense, sur laquelle nage une mousse ferme et persistante. — Les sortes inférieures ne donnent qu'une liqueur fluide, bleuâtre ou jaunâtre, translucide, et une mousse légère qui ne tarde pas à tomber. — Au bout de vingt-quatre heures de repos, on observe de nouveau les essais. Pendant cet intervalle, il ne doit pas se montrer de grosses gouttes d'huile sur la mousse, qui ne doit pas ressembler a du petit-lait, et dessous il ne doit pas y avoir une liqueur fluide et bleuâtre, tous indices d'une huile de mauvaise qualité. Si la mousse est formée de petites bulles et qu'elle ait persisté avec fermeté, qu'on n'y remarque que de très-petites gouttes d'huile à la surface, que toute la masse liquide soit blanche et épaisse, on a là autant de signes de sa bonne qualité. — Les huiles de qualité moyenne présentent des phénomènes qui se rapprochent plus ou moins de ceux indiqués.

§ LVII

Les principales huiles employées comme *huiles tournantes* sont celles d'*olive*, de *sésame*, d'*arachide*, de *colza* et de *pied de bœuf* (1).

Dans quelques fabriques russes, turques et grecques, on emploie aussi les *huiles* et *graisses de poisson*.

Dans les Indes, nous avons vu qu'on employait aussi certaines huiles concrètes, comme le *beurre d'Illipé*.

Les huiles propres à la fabrication du rouge turc étant d'un prix très-élevé, on a cherché à les remplacer par des huiles de qualités inférieures et d'une valeur vénale moindre, en leur communiquant la qualité tournante par divers procédés suggérés par les théories du moment, soit en y mêlant une certaine quantité de jaune d'œuf, soit en les oxydant par l'acide nitrique, les hypochlorites alcalins, soit en y ajoutant des acides gras ou sulfo-gras, etc.

---

(1) Pour les caractères chimiques et physiques de ces huiles, et, en général, des corps gras industriels, voir notre *Guide pratique de la connaissance et de l'emploi des corps gras industriels* (*huiles, beurres, graisses, suifs et cires*). (2e édition, Paris, Lacroix).

Nous décrirons ces procédés de fabrication d'huiles tournantes artificielles, par ordre chronologique.

§ LVIII

PROCÉDÉ PERSOZ, PÈRE (1846)

Ce savant praticien, dans son Traité classique de *l'impression des tissus*, donne le procédé suivant pour obtenir une huile tournante artificielle :

« Il n'est pas difficile, dit-il, de rendre une huile tournante; il suffit pour cela de délayer deux jaunes d'œuf (1) dans 1 litre d'huile, qu'on abandonne à lui-même; en peu de temps l'huile ainsi traitée produit une émulsion avec une lessive de carbonate de potasse ou de soude, et a acquis toutes les qualités qu'on lui demande. — D'autres huiles peuvent remplacer l'huile d'olive. »

L'huile tournante naturelle est toujours épaisse, et présente constamment une réaction acide, une saveur et une odeur rances.

On l'exprime, dit le docteur L. Kaiser, des grabeaux d'huile d'olives fermentées, du moins c'est ainsi qu'on la prépare dans l'ex-royaume de Naples après qu'on a abandonné très-longtemps ces grabeaux à eux-mêmes, et par conséquent après qu'ils sont devenus rances, altération a laquelle sont très-disposées les huiles des pays méridionaux; dans tous les cas, le marchand ne tient aucun compte de la perte d'intérêt qu'il fait pendant plus d'un an sur sa marchandise. C'est cependant en conséquence de cette considération que, déjà vers 1840, on cherchait à Elberfeld, et dans beaucoup d'autres localités, à procurer, par des moyens artificiels à l'huile d'olive, la propriété tournante, et pendant plusieurs années on parvint partout à tenir le procédé secret.

§ LIX

EXPÉRIENCES DE M. L. KAISER (1846)

Vers la fin de 1846, le docteur L. Kaiser eut l'occasion de faire quelques recherches sur plusieurs échantillons d'huile d'olive tournante et non tournante, et en même temps de chercher à découvrir un procédé pour la préparation de la première de ces huiles.

Une série d'expériences à conduit ce chimiste aux résultats suivants :

1° De l'huile d'olive parfaitement pure, et qui n'était pas tournante, a été exposée, partie dans une capsule de porcelaine et partie dans un vase plat en métal, pendant vingt-quatre heures à une chaleur de 44° à 55° centigrades, puis abandonnée ensuite pendant vingt-quatre autres heures, et à la température ordinaire d'un appartement, à l'action de l'air atmosphérique.

« Quand, après ce traitement, on a fait l'essai des propriétés de ces deux huiles avec la solution de potasse, l'huile qui avait été chauffée dans la capsule de porcelaine s'est com-

---

(1) *Composition immédiate du jaune d'œuf*, d'après Gobley :

Eau	51.486
Vitelline	15.760
Huile (oléine et margarine)	21.304
Cholestérine	0.438
Acides gras (margarique et oléique)	7.226
Sels fixes	1.333
Acide phosphoglycérique	1.200
— lactique et extrait de viande	0.400
Matières colorantes jaune et rouge, Matière organique azotée	0.853
	100.000

portée comme de l'huile fraîche, c'est-à-dire qu'elle n'était pas tournante; au contraire, celle chauffée dans la capsule en métal a fourni une émulsion relativement beaucoup plus parfaite, mais qui n'était pas complétement satisfaisante. Le résultat a été encore plus favorable quand on a chauffé les huiles jusqu'à l'ébullition, qu'on a soutenu celle-ci pendant dix minutes, et qu'on a laissé refroidir.

2° On a fait bouillir 40 grammes d'huile d'olive pure avec un poids égal d'eau qu'on avait préalablement mélangée ou aiguisée avec 1 gramme d'acide sulfurique concentré; l'opération s'est faite dans un vase de porcelaine, et elle a duré deux heures, pendant lesquelles on a agité continuellement, après quoi on a abandonné au repos pendant six jours dans un lieu porté à la température de 44 à 55° centigrades.

« L'huile d'olive ainsi traitée a fourni, avec la lessive de potasse, une émulsion qui, après un repos de huit heures, n'a pas présenté dans la couche crémeuse la moindre gouttelette d'huile en nature.

« En répétant cette expérience, mais en faisant bouillir le mélange d'huile et d'eau aiguisée d'acide sulfurique au moyen de la vapeur d'eau qu'on y introduit, on a obtenu une huile qui, à l'épreuve, et après deux jours de repos, ne s'est plus séparée en nature, mais a conservé des propriétés émulsives.

« 3° L'huile bouillie à la vapeur, ainsi qu'il a été indiqué dans l'expérience précédente, a été, immédiatement après l'ébullition, partagée en 4 parties d'égal poids et mélangée à de l'*acide oléique* dans les proportions suivantes :

1°	90 grammes d'huile	avec	½ grammes d'acide oléique
2°	—	—	1 — —
3°	—	—	1 gramme ½ —
4°	—	—	Sans acide oléique.

« Ces mélanges ont été exposés à une chaleur de 75 à 85° centigrades et essayés après dix heures. Il est résulté de ces épreuves que les essais 2 et 3 renfermaient de l'huile parfaitement tournante; que l'essai 1 possédait cette propriété à un degré moindre, et que l'essai 4 était le moins approprié de tous. — L'essai n° 2 était le meilleur de tous.

« 4° L'acide oléique, ajouté dans la même proportion à de l'huile fraîche et non bouillie, a donné aussi un bon résultat, lorsqu'au lieu de dix heures, on a laissé digérer le mélange pendant vingt-quatre heures de 75 à 85° centigrades. »

L'emploi de l'acide stéarique, de l'extrait de saturne, etc., n'a pas fourni au docteur L. Kaiser de bons résultats, c'est-à-dire que l'huile n'est pas ainsi devenue tournante.

« Nous avons donc, dit ce chimiste, en terminant la description de ces expériences, deux moyens pour rendre l'huile tournante ou propre à constituer le bain blanc :

« 1° En mélangeant à 90 kilogrammes d'huile 1 kilogramme d'acide oléique, et maintenant le mélange pendant vingt-quatre heures à une température de 75 à 85° centigrades; ce temps pouvant être réduit à dix heures si on se sert d'huile cuite par la vapeur et l'eau acidulée et encore toute chaude.

« 2° En ajoutant à 100 kilogrammes d'huile le même poids d'eau auquel on a mélangé 3 kilogrammes d'acide sulfurique concentré, portant, par une injection de vapeur, à l'ébullition qu'on soutient pendant deux à trois heures, et, enfin, en maintenant encore pendant au moins quarante-huit heures à une température de 75 à 85° centigrades. »

L'extension de la surface de l'huile, qu'on verse à cet effet dans des vases plats, l'accès de l'air et l'agitation du liquide, favorisent la marche du procédé que la pratique développe encore.

§ LX

RECHERCHES DE M. J. PELOUZE PÈRE

En septembre 1856, M. J. Pelouze, qui paraît ne pas avoir eu connaissance des recherches

du docteur L. Kaiser, présentait à l'Académie des sciences de Paris un Mémoire important sur les huiles tournantes, faisant suite à un premier Mémoire remarquable sur l'acidification naturelle des huiles (1), présenté l'année précédente.

Nous extrayons du mémoire de M. Pelouze les observations les plus saillantes :

S'étant procuré des huiles d'olive tournante de diverses provenances, M. J. Pelouze, comme M. le docteur Kaiser y décela, par l'alcool, la présence d'une quantité notable d'acides oléique et margarique.

« La proportion de ces acides varie, dit-il, de 5 à 15 pour 100. On retire également ces acides des mêmes huiles en faisant chauffer celles-ci pendant quelques minutes avec un alcali. »

L'huile d'olive ordinaire comestible ne contient pas d'acide gras ou n'en contient que des quantités insignifiantes.

Cette différence provient du mode d'extraction des diverses qualités d'huile d'olive.

Déjà, avant 1856, on trouvait dans le commerce des huiles de diverses espèces également propres à la fabrication du rouge turc, entre autres les huiles tournantes artificielles de la maison de MM. Boniface frères, de Rouen. M. Pelouze ayant examiné ces dernières huiles y trouva des proportions très-notables d'acides oléique et margarique.

« Si l'huile d'olive tournante, dit ce savant chimiste, est presque exclusivement employée à la préparation du rouge d'Andrinople, cela tient surtout à ce que les olives se prêtent mieux que les graines oléagineuses à la réaction qui donne naissance aux acides gras; mais, aujourd'hui (en 1856) que le rôle de cette huile est bien connu, il sera facile de la remplacer avec économie par des huiles à bas prix, telles que celles d'œillette, de sésame, de colza, de palme, etc. Il suffira de broyer les graines ou les amandes qui les contiennent et de les abandonner un certain temps à elles-mêmes avant d'en extraire l'huile.

« Un second moyen, plus simple encore, consiste à ajouter directement aux huiles ordinaires quelques centièmes de leurs poids d'acides oléique et margarique provenant des fabriques de bougies stéariques. »

Ce dernier moyen, recommandé par M. Pelouze, a été mis en pratique chez M. Steiner, de Manchester, où il a donné de bons résultats.

A Bar-le-Duc, chez MM. Henry et fils, de l'huile de colza additionnée d'acide oléique a donné, sur coton en fils pour rouge turc, des résultats aussi complets que par l'emploi d'huile d'olive tournante.

M. Pelouze termine le résumé de son Mémoire par une phrase dont, au point de vue chronologique, il est bon de donner la teneur :

« Il est extrêmement probable que le traitement de certaines huiles, et plus particulièrement de celle de colza, par quelques centièmes de leur poids d'acide sulfurique, donnerait naissance à des mélanges d'huiles neutres et d'acides gras qui, bien lavés, seraient propres à la fabrication du rouge turc. » (Voir le Procédé de préparation d'*huile sulfatée*, de MM. Mercier et Greenwood, 1847, §§ 40 et 61.)

En 1856, MM. G.-F. Wilson et W. Walls proposaient aussi l'emploi de l'acide oléique pur, comme surrogat de l'huile tournante.

§ LXI

PROCÉDÉ DE MM. J. MERCIER ET J. GREENWOOD (1847) (2)

Huile sulfatée. — Ces industriels préparent l'huile spéciale, qu'ils appellent *huile sulfatée*, de la manière suivante :

« On prend 1 partie en volume d'acide sulfurique du commerce (3) et 8 parties d'huile

---

(1) *Mémoire sur la saponification des huiles sous l'influence des matières qui les accompagnent dans les graines* (Académie des sciences. — Juin, 1855), par J. Pelouze.

(2) *Technologiste*, t. VII, 1846-1847, p. 349.

(3) Nous ferons remarquer que l'acide sulfurique entre dans la préparation du bain bis dans le procédé Papillon, 1790.

d'olive; on en opère le mélange, et on agite fréquemment pendant huit jours. On ajoute alors 15 à 18 litres d'eau, on agite bien la liqueur; on y ajoute encore 2 kilogrammes de sel commun, puis on abandonne au repos. L'huile se sépare et peut être tirée au clair. »

A chaque litre de cette huile on ajoute 9 litres d'une dissolution d'hypochlorite de soude, qu'on prépare en mélangeant 7 kilogrammes de carbonate de soude cristallisé, dissous dans 2 litres d'eau, avec 45 litres d'une dissolution de chlorure de chaux marquant 12° Twadle (densité = 1.060).

On chauffe le mélange d'huile sulfatée et d'hypochlorite de soude par un moyen quelconque, et, de préférence, par un tuyau de vapeur; on fait bouillir le mélange jusqu'à ce qu'il cesse de blanchir une partie de coton qu'on a teint en bleu pâle par l'indigo, ou bien, au lieu d'appliquer la chaleur, on emploie un acide étendu (de préférence l'acide sulfurique) dans la proportion de 1 partie en volume d'acide pour 20 parties d'eau, et on verse en agitant dans l'huile cet acide étendu, par portions et à certains intervalles, en laissant entre chaque addition assez de temps pour prévenir autant que possible le dégagement du chlore; lorsque le mélange ne blanchit plus le coton teint en bleu clair par l'indigo, l'opération est terminée.

§ LXII

Huile sulfatée oxydée. — On peut aussi traiter l'huile sulfatée par l'air atmosphérique et la vapeur, et, à cet effet, on la mélange à volume égal à de l'eau, et on y fait passer des courants d'air atmosphérique dont on a élevé la température par des moyens connus. Cet air doit être chauffé à 105° centigrades et l'opération dure dix jours. On l'accélère en ajoutant 4 litres $^1/_2$ d'eau distillée et autant d'eau de son, faite avec 1 kilogramme de cette substance, ou, à défaut, $^1/_2$ litre d'huile de lin. — On peut aussi employer 240 grammes de sulfate de cuivre et autant de sel commun. — Quand on se sert d'air atmosphérique ordinaire et froid, on fait arriver en même temps de la vapeur par un tube perforé, mais ce procédé d'oxydation est plus lent que celui à l'air chaud.

L'huile, au lieu d'être sulfatée préalablement, comme il a été dit ci-dessus, peut être traitée de la manière qui vient d'être décrite, et il est même avantageux de préparer tant de l'huile sulfatée, que de l'huile sans sulfatation préalable, huiles qu'on emploie toutes deux comme il est dit dans les perfectionnements indiqués au chapitre précédent.

MM. Mercier et Greenwood préparent aussi l'huile sulfatée oxydée par les moyens suivants :

On mélange 1 partie en volume d'acide sulfurique à 8 parties d'huile d'olive, et on agite le mélange fréquemment pendant vingt-quatre heures. A ce mélange, on ajoute par portions, et successivement, 132 grammes de chlorate de potasse, dissous dans 4 décilitres $^1/_2$ d'eau bouillante pour chaque litre d'huile, et on agite jusqu'à ce que toute action cesse. Alors on enlève les acides et les sels avec de l'eau, en ajoutant et agitant 2 litres d'eau par chaque litre d'huile; on laisse reposer et on soutire l'eau.

Ou bien, on emploie 264 grammes de bichromate de potasse (en place de chlorate) dissous dans 6 décilitres d'eau, et on procède comme il a été dit ci-dessus.

Ou bien enfin, au lieu des sels indiqués, on se sert de 264 grammes d'azotate de soude ou de potasse en poudre, dissous dans 1.20 décilitre d'eau et on y procède comme ci-dessus.

On verra, plus loin, que ces procédés, indiqués par MM. Mercier et Greenwood, en 1847, ne sont pas étrangers à ceux de MM. Bernard et Bance, décrits plus loin, et qui datent de 1868.

§ LXIII

PROCÉDÉ DE M. BERNARD, DE MULHOUSE, 1868 (1)

M. Bernard prépare l'huile oxydée qu'il propose en versant dans un plat d'une capacité de 20 litres, 15 litres d'huile de lin ou d'une autre huile siccative, qu'il chauffe à 95° centigrades, en y démêlant 2 kilogrammes de chlorate de potasse en poudre fine et de 1^k.50 d'acide oxalique par petites portions à la fois. — A chaque addition d'acide, il y a une vive

(1) *Technologiste*, juin 1868, t. XXIX, p. 464.

effervescence. Après que tout l'acide a été ajouté, ce qui peut avoir lieu au bout de trois heures, on laisse bouillir le mélange deux heures.

L'huile ainsi préparée peut servir directement à imprégner les cotons, fils ou tissus; on peut également en faire usage pour préparer avec les alcalis des bains blancs.

§ LXIV

PROCÉDÉ DE M. ALFRED BANCE (1867) (1). — (*Voir* §§ XLVII-XLVIII)

Le nouveau procédé de M. Bance consiste :

1° A chauffer les huiles grasses en présence de l'air, de l'eau et de la vapeur d'eau assez fortement pour que les substances étrangères se coagulent et qu'il y ait une décomposition partielle de l'huile;

2° A exposer les huiles, après qu'elles se sont éclaircies par le repos, sur une grande surface, à l'action simultanée de l'oxygène atmosphérique, ou bien de l'oxygène pur, d'une chaleur artificielle et de la lumière solaire.

Voici la manière de procéder :

Pour transformer l'huile, on emploie avantageusement la vapeur surchauffée; l'opération est pratiquée dans un grand cylindre vertical en tôle émaillée dans lequel la vapeur surchauffée est amenée par un tuyau percé de petits trous qui débouche dans la partie inférieure. Ce cylindre est mis en rapport par un tuyau avec un serpentin qui passe à travers le réservoir de l'huile; un deuxième tuyau permet de charger avec le contenu de ce réservoir, et un autre tuyau sert à évacuer l'huile qui, d'après M. Bance, a éprouvé la modification. Enfin, le cylindre est pourvu d'un thermomètre, d'une soupape de sûreté et d'un robinet pour puiser des échantillons pour les essais.

Pour opérer, on charge le cylindre aux trois quarts avec de l'huile (l'huile de navette seule ou mélangée aux huiles de lin, de palme, de poisson, etc.) qu'on puise dans le réservoir; on ferme le robinet qui amène cette huile, et on remplit de nouveau le réservoir d'huile avec une pompe foulante. Alors on fait passer lentement, dans l'huile du cylindre, de la vapeur surchauffée de 250 à 300° centigrades, qui produit la destruction ou la coagulation des matières étrangères et une décomposition partielle de la matière grasse. On peut favoriser la conversion en injectant au moyen d'une pompe, dans l'huile, de l'air que, par la chaleur perdue du four qui sert à surchauffer la vapeur, on a porté à environ 250° centigrades.

Comme la transformation ne marche que peu à peu, il faut s'assurer de temps à autre, en levant des échantillons, de l'état ou de la marche de l'opération. On emprunte donc pour cela une petite quantité d'huile au cylindre, on la laisse refroidir, on la filtre et on la traite par cinq à six fois son volume d'une lessive alcaline à 2° Baumé. Si on obtient ainsi une émulsion parfaitement homogène, on évacue l'huile sous la pression de la vapeur, on la fait passer par les tubes d'un réfrigérant, où sa température s'abaisse à 70 ou 80° centigrades; l'eau qui sert à refroidir et qui s'échauffe ainsi est employée à alimenter la chaudière à vapeur. — En sortant du réfrigérant, l'huile se rend dans un grand réservoir placé dans une chambre dont la température est maintenue à 25° centigrades, et après qu'elle s'est bien éclaircie par le repos, on la décante et on l'oxyde par la méthode suivante :

Oxydation de l'huile. — Une des meilleures méthodes pour oxyder l'huile au moyen de l'oxygène de l'air atmosphérique, consiste à l'exposer en couches minces ou en cascades à la lumière solaire et à la chauffer simultanément par-dessous par la vapeur d'eau. L'appareil employé pour cet effet se compose comme l'appareil à concentrer les jus sucrés de Derosne et Cail, d'un serpentin vertical en métal zingué ou émaillé à tours horizontaux, mais on peut aussi y employer des tablettes disposées les unes au-dessus des autres et communiquant en-

(1) *Moniteur scientifique*, 1er décembre 1867, et *Technologiste*, juin, 1868, t. XXIX.

semble par des rigoles. Dans tous les cas, l'appareil est couvert par une glace et exposé aux rayons directs du soleil.

L'huile, tirée au clair, est introduite dans un réservoir inférieur, où une pompe ou un monte-jus la remonte dans un autre réservoir, d'où on la fait couler par un tube à robinet dans une gouttière horizontale percée de trous fins sur toute sa longueur, trous qui distribuent cette huile sur le serpentin chauffé préalablement. De cette manière, l'huile tombe avec une extrême lenteur, en présentant dans sa chute, d'un tour à l'autre du serpentin, une surface étendue à l'action du soleil et de la lumière. Arrivée dans le réservoir inférieur, l'huile est remontée de nouveau et distribuée derechef sur le serpentin, et on répète cette opération jusqu'à ce que l'huile ait absorbé une quantité suffisante d'oxygène.

La durée de l'oxydation dépend de la qualité de l'huile, de la température, de l'intensité de la lumière, du mode de distribution de l'huile, etc. — Dans la saison favorable, huit à douze heures suffisent, et aussitôt que l'opération est terminée, on laisse refroidir complétement l'huile, et on la verse dans les barils où on la conserve pour en faire emploi. — Ainsi traitée, l'huile est égale, sinon supérieure, à l'huile tournante ordinaire.

§ LXV

SURROGAT DU BAIN D'HUILE TOURNANTE (1873), D'APRÈS M. A. MULLER, DE ZURICH (1)

On prépare une émulsion d'huile d'olive ordinaire (il ne faut pas naturellement se servir d'huile gélatineuse ou tournante), avec une solution de gélatine suffisamment dense, ce qui réussit très-bien, et à cette huile on ajoute la solution d'un hypochlorite alcalin, par exemple, de l'eau de Javelle; on abandonne la masse, qui mousse considérablement, au plus deux heures au repos; on mordance, on fait sécher, à la température ordinaire, une ou deux fois; on dégorge, on lave, on alune, on donne le bain de craie, le bain de sumac, et enfin celui de teinture.

M. Muller dit qu'il a obtenu ainsi de beaux résultats, mais qui ne sont pas encore complétement satisfaisants, et, en conséquence, il poursuit ses expériences. (V. § 103.)

(*La suite à la prochaine livraison.*)

LES DERNIERS PROGRÈS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. HOFMANN.)

SUITE. — Voir *Moniteur scientifique*, 1876, livraisons de janvier, p. 28; février, p. 99; mars, p. 228; avril, p. 398, et mai, p. 461.

Acide nitrique et nitrates.

Par M. le docteur ADOLPHE GEYGER (de Berlin).

(Extrait pour le *Moniteur scientifique*, par M. NÖLTING.)

Nitrates. — Au commencement de ce siècle encore, une partie du salpêtre consommé par les différents pays de l'Europe provenait des Indes; le reste était retiré par lévigation des terrains salpêtrifères naturels ou provenait des salpêtrières artificielles.

La consommation croissante de ce produit pour l'industrie chimique et pour la fabrication de la poudre de guerre et des autres matières explosibles a augmenté depuis dans des proportions telles que les anciennes sources ne suffisaient plus depuis longtemps. Il y a plus de cinquante ans, on en trouva une nouvelle dans les gisements très-riches en nitrate de soude

(1) *Chemisches Centralblatt*, 1873, 34.

du district de Tampa, sur la frontière du Chili et du Pérou ; l'exploitation en augmente tous les ans et c'est de là qu'on tire maintenant la matière première pour la plus grande partie des nitrates employés dans l'industrie.

D'après le docteur G. Langbein, il y avait dans les districts salpêtrifères du Pérou, en 1871, onze raffineries de salpêtre importantes avec une production journalière de 300,000 kilogrammes de nitrate de soude raffiné. Le minerai, nommé *caliche*, se trouve en gisements d'une puissance de $0^m.25$ à $1^m.5$ qui n'arrivent que rarement à fleur de sol. Les roches qui se trouvent au-dessus, nommées *costra*, ont une épaisseur de $0^m.5$ à 2 mètres et se composent surtout d'un conglomérat de sable, de feldspath, de phosphates et d'autres minerais. La composition de la *caliche* varie ; elle contient de 48 à 75 pour 100 de nitrate de soude, de 20 à 40 pour 100 de chlorure de sodium et des quantités variables de sulfates de soude et de chaux, de nitrate et d'iodate de potasse, de chlorure de magnésium, etc., ainsi que des matières terreuses insolubles et des substances organiques, du guano. Après l'avoir concassée, on la fait dissoudre. Quelques fabricants opèrent dans des bassins carrés ouverts ; les mieux installés dans des chaudières ovoïdes à deux couvercles mobiles, le supérieur servant à introduire le minerai, l'inférieur à faire sortir la matière épuisée. La masse repose sur un double fond percé de trous qui est adapté à peu près au quart de la hauteur de la chaudière et qui se compose de quatre pièces susceptibles de tourner autour d'une charnière. On remplit les chaudières dans toute leur hauteur de la matière, et, dans la moitié de leur hauteur, d'eaux-mères d'opérations précédentes, et on chauffe au moyen de jets de vapeur qui sortent de quatre tubes placés sous le double fond. Au bout d'une heure et quart à deux heures et demie, le liquide a dissous une quantité de salpêtre suffisante ; on le fait déposer pendant quelques heures dans des bassins spéciaux, puis on le fait cristalliser dans des vases de peu de hauteur disposés dans un endroit découvert et exposés autant que possible au vent. Récemment, on a introduit encore un second bassin pour laisser déposer le sel marin suspendu mécaniquement dans la liqueur avant de l'abandonner à la cristallisation.

Le résidu des chaudières qui contient encore de 15 à 35 pour 100 de nitrate de soude est vidé de suite ou épuisé encore une fois à l'eau pure. Pour vider les chaudières, on ouvre tout simplement le couvercle inférieur et on laisse tomber la masse dans des chariots qui l'amènent hors des fabriques. Les cristaux de salpêtre, après avoir laissé égoutter les eaux-mères, sont étendus en couches de 30 à 50 centimètres d'épaisseur et desséchées en brassant souvent.

Le prix de revient pour 100 kilogrammes de nitrate de soude du Chili jusqu'à leur arrivée en Europe se montait, d'après M. Langbein, en 1871, en moyenne, à 17 marcs 80 ou 22 fr. 25, savoir :

Frais de production.....	6 marcs 50	= 8 fr. 12 ½
Transport jusqu'au port...	4 — 80	= 6 fr.
Frais d'embarcation.....	0 — 50	= 0 fr. 62 ½
Transport en Europe.....	5 — 50	= 6 fr. 87 ½
Frais d'arrivée.....	0 — 50	= 0 fr. 62 ½
	17 marcs 80	= 22 fr. 25

Les frais de main-d'œuvre et de transport sont très-élevés. Bien que les fabriques soient reliées au port d'Iquique par un chemin de fer, la plus grande partie de la marchandise est encore transportée à dos de mulet.

L'exportation du salpêtre augmente considérablement, ainsi que le démontrent les chiffres suivants ; elle s'est élevée :

En 1830, à	9,350 quintaux métriques de 100 kilogrammes.
— 1831, à	70,195 ½ —
— 1840, à	113,681 —
— 1850, à	255,922 ½ —
— 1860, à	685,124 —
— 1870, à	1,471,706 ½ —
— 1871, à	1,802,953 —
— 1872, à	2,000,000 —

Par un décret du 12 juillet 1873, le gouvernement péruvien a pris en main lui-même la

vente du salpêtre et a fixé à 2,225,000 quintaux la quantité minima devant être exportée par an. On ne peut encore juger de l'influence que ce monopole aura sur le marché du salpêtre.

M. R. Wagner a publié une analyse très-complète de salpêtre raffiné tel qu'on l'importe en Europe.

Nitrate de sodium	94.03
Nitrite de sodium	0.31
Chlorure de sodium	1.52
Sulfate de sodium	0.92
Iodate de sodium	0.29
Chlorure de potassium	0.64
Chlorure de magnésium	0.93
Acide borique	traces.
Eau	1.36
	100.00

Les eaux-mères des raffineries contiennent, par litre, de 2 $^1/_2$ à 5 grammes d'iode qu'on en retire dans certaines usines du Pérou.

Différents auteurs ont émis des hypothèses relativement aux gisements de nitre du Pérou, sans que cependant aucune soit complétement satisfaisante. D'après M. Reck, ils seraient le produit d'oxydation d'immenses gisements de guano. M. Höllner objecte avec raison qu'on ne comprend pas ce que serait devenu, dans ce cas, le phosphate de chaux peu soluble. De son côté, il pense qu'ils pourraient bien provenir de la putréfaction de quantités considérables de varecs et d'algues marines que les tempêtes auraient rejetées dans cette baie et qui contiennent toutes de l'azote. La situation géographique des gisements, la présence de l'iode, leur teneur minime en potasse, et leur teneur constante en boronatrocalcite, comme dans les minerais de Stassfurt et des autres gisements de sel marin et de chlorure de potassium, parlent en faveur de cette hypothèse.

Nitrate de potasse. — Le sel, à cause de ses propriétés hygrométriques, ne peut s'employer à la fabrication de la poudre à canon; il faut le transformer en nitrate de potasse. Depuis une vingtaine d'années, cette industrie a pris une assez grande extension. Elle a été créée presque simultanément par MM. Wöllner, Grüneberg et Höllner, il y a quelque vingt ans, lorsqu'à la suite de la guerre de Crimée la consommation en nitrate de potasse excédait la production des salpêtrières indigènes et l'importation du nitre des Indes. Actuellement, la fabrication de salpêtre indigène n'existe plus qu'en Suède, en Russie et en Espagne, sur petite échelle; tous les autres pays l'ont abandonnée. L'importation de nitre des Indes a considérablement diminué.

La seule méthode de fabrication du nitrate de potasse artificiel actuellement en usage est celle qui repose sur la transformation du nitrate de soude par le chlorure de potassium en nitrate de potasse et chlorure de sodium, surtout depuis qu'à la suite de la découverte des gisements de Stassfurt le chlorure de potassium est devenu le moins cher des sels de potasse.

MM. Anthon, Kuhlmann et Waltl, ont les premiers publié des détails sur ces procédés.

M. Lunge (1) a décrit en détail les méthodes usitées en Angleterre vers 1866. On dissout, en chauffant directement par de la vapeur dans de grandes chaudières en fonte, le nitrate de soude et le chlorure de potassium, équivalent pour équivalent; on décante et on laisse refroidir en agitant continuellement. Le nitrate de potasse se précipite à l'état de poudre cristalline, on le laisse égoutter et on le lave à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux-mères, titrées avec une dissolution d'argent, ne présentent plus qu'une teneur de $^1/_{100}$ de chlorure de sodium. On enlève alors les dernières parties des eaux-mères dans des essoreuses et on dessèche le nitre sur des tables en bois dans des chambres chaudes.

Dans une autre fabrique on préparait d'abord une dissolution de chlorure de potassium du poids spécifique de 1,200 à 1,210, puis on y dissout la quantité équivalente de nitrate de soude et on évapore à feu nu; on exprime le sel marin qui se sépare continuellement et on le lave jusqu'à ce qu'il ne contienne plus que $^1/_2$ pour 100 de nitre, et on remet les eaux de lavage

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXII, p. 385.

dans la chaudière. Quand la dissolution a acquis le poids spécifique de 1,500, on laisse déposer; le sel marin attire toutes les impuretés en se précipitant, puis on laisse cristalliser en agitant de temps en temps pour provoquer la formation de petits cristaux. On décante les eaux-mères, on laisse égoutter les cristaux, puis on y verse assez d'eau pour les couvrir complétement. Au bout de sept à huit heures, on décante de nouveau, on laisse égoutter pendant douze heures, on remet de l'eau et on répète ces opérations jusqu'à ce que la pureté demandée soit atteinte, ce qui, en général, a lieu au second lavage.

M. Geyger vit, en 1869, dans une fabrique écossaise, ce procédé modifié de la manière suivante : Le chlorure de potassium et le nitrate de soude à l'état solide sont chauffés avec une quantité d'eau-mère insuffisante pour les dissoudre, et l'eau évaporée remplacée toujours par de nouvelles eaux-mères.

Au bout de quelques heures le liquide tient tout le nitrate de potasse en dissolution, et la partie solide ne contient plus que du chlorure de sodium. Le liquide abandonne par cristallisation le nitrate de potasse, dont par le lavage on élimine les dernières traces de chlorure, et le chlorure de son côté est lavé jusqu'à ce qu'il ne retienne presque plus de nitre. Les eaux-mères et les eaux de lavage sont employées comme dissolvants dans les opérations ultérieures; en travaillant bien on doit les user complétement. D'autres méthodes, pour transformer industriellement le nitrate de soude en nitrate de potasse, ne sont plus en usage. Autrefois, on employait à cet effet les sels de potasse des charbons de mélasse, résidus de la fabrication du sucre de betterave. On les épuisait à l'eau et on évaporait la dissolution qui contenait principalement du sulfate et du cabonate de potasse, du chlorure de potassium et du sulfate de soude jusqu'au poids spécifique de 1.38 (40° Baumé); le sulfate de potasse se sépare déjà à chaud, le carbonate en refroidissant. Le liquide séparé des cristaux était additionné de nitrate de soude et évaporé de nouveau, le chlorure et le carbonate de sodium se précipitent et sont recueillis, et les eaux-mères enfin abandonnent par cristallisation le nitrate de potasse.

Un autre procédé consistait à transformer le nitrate de soude par la potasse caustique en nitrate de potasse et soude caustique. (Landmann, Höllner.)

En Amérique, à cause des droits élevés sur le sel et du prix considérable de l'acide chlorhydrique, on emploie, d'après M. Scherf, le procédé suivant, un peu compliqué, pour préparer simultanément le nitrate de potasse et le sulfate de baryte (blanc fixe). On transforme le nitrate de soude par le chlorure de baryum en nitrate de baryte et chlorure de sodium; on convertit d'autre part le chlorure de potassium de Stassfurt par l'acide sulfurique en sulfate de potasse et acide chlorhydrique, et on prépare au moyen du nitrate de baryte et du sulfate de potasse le nitrate de potasse et le sulfate de baryte.

M. Delafield propose de précipiter une solution de nitrate de plomb par le carbonate de potasse pour préparer simultanément la céruse et le nitre.

Dans l'analyse industrielle du nitrate de potasse, on détermine en général le chlore volumétriquement par le nitrate d'argent en prenant le chromate de potasse comme indicateur de la fin de la réaction, l'acide sulfurique en poids à l'état de sulfate de baryte, et le potassium à l'état de chloroplatinate, et l'eau et les parties insolubles par pesée directe. Pour déceler la présence du nitrate de soude, on opère le mieux d'après les indications de M. Höllner. Un échantillon du nitre en question est humecté de peu d'eau, on évapore la dissolution à sec, on humecte de nouveau avec de l'eau le résidu et on évapore ce dernier liquide. De cette manière le nitrate de soude très-soluble se retrouve dans un volume de liquide très-petit; on le reconnaît à sa cristallisation rhomboédrique, et surtout par son action sur la lumière polarisée sous le microscope. Si l'on veut déterminer l'acide nitrique, on calcine un échantillon avec du sucre, du graphite ou de l'acide oxalique, en y ajoutant quatre à six fois son poids de chlorure de sodium. On dissout la masse dans l'eau et on détermine acidimétriquement le carbonate formé.

Le nitrate de potasse est employé dans la fabrication de la poudre et dans la pyrotechnie. Depuis quelques années le nitrate de soude sert dans la fabrication de l'acier fondu à brûler le carbone de la fonte (Knowles, Hargreaves, Heaton, Bessemer). M. Wagner en conseille l'emploi dans la métallurgie du cuivre et du nickel pour éliminer le soufre et l'arsenic.

Acide nitrique. — Dans l'industrie on emploie exclusivement le nitrate du Chili et l'acide sulfurique à la fabrication de l'acide nitrique ; aucun des nombreux autres procédés proposés n'a jamais pu s'y introduire. Les proportions d'acide sulfurique diffèrent dans les fabriques ; quelques-unes n'en emploient qu'un équivalent par équivalent de nitrate, d'autres jusqu'à un équivalent et trois quarts ; dans le premier cas le sulfate résultant est extrêmement peu liquide et doit être retiré en morceaux de l'appareil après refroidissement ; dans le second cas, le sulfate acide rabaisse tellement le point de fusion de la masse qu'on peut facilement la faire écouler à l'état liquide.

La concentration de l'acide sulfurique à employer dépend de la concentration de l'acide nitrique qu'on veut obtenir. En général, on prend de l'acide du poids spécifique de 1.718 (60° Baumé) ; la masse se boursoufle le moins dans ce cas. La densité de l'acide nitrique ainsi obtenu varie, selon la température de la réaction et la quantité de l'acide employé, de 1.38 à 1.41 (40 à 42° Baumé). Pour préparer un acide plus faible, on dilue avec de l'eau qu'on met en général préalablement dans les vases à condensation. Pour obtenir des acides plus concentrés, on emploie un acide sulfurique plus fort. Pour l'acide de 1.50 à 1.53 (40° à 50° Baumé) qui correspond au monohydrate presque pur, on prend du nitrate de soude desséché et de l'acide sulfurique de 1.85 (66° Baumé).

On opère, en général, la décomposition dans des cylindres en fonte entourés de maçonnerie, de telle sorte que les gaz du foyer les chauffent de la manière la plus uniforme possible. Les deux bases du cylindre qui ne sont point exposées à la flamme sont fermées par des plaques en grès qu'on lute avec une composition de limaille de fer, chlorhydrate d'ammoniaque, soufre et acide acétique. Ce mortier durcit vite et résiste alors très-bien à l'action de la chaleur et de l'acide. La base antérieure a, à la partie supérieure, une ouverture par laquelle on introduit le nitrate et qu'on ferme au moyen d'un bouchon en terre. Celui-ci, de son côté, est percé d'un trou par lequel on fait passer le tube en plomb pour introduire la masse sulfurique. A la partie inférieure est adapté un tube d'écoulement d'un diamètre de 8 centimètres par lequel, à la fin de l'opération, on fait écouler le sulfate de soude et qui, pendant la réaction, est fermé par un bouchon en fonte luté. La base postérieure porte un trou pour recevoir le tuyau en terre qui met le cylindre en communication avec les bombonnes en grès servant à recueillir l'acide. Les gaz non condensés passent ensuite dans une tour de coke où ils rencontrent une pluie d'eau descendante qui dissout les derniers restes d'acide nitrique et transforme, en présence de l'air, l'acide hypoazotique.

Généralement les bonbonnes ont la même forme que celles qu'on emploie pour condenser l'acide chlorhydrique.

MM. Devers et Plisson ont modifié la forme de ces vases à condensation ; ils en disposent deux, l'un au-dessus de l'autre, de telle sorte que celui d'en dessus s'adapte comme un entonnoir dans l'ouverture du milieu du vase inférieur ; l'acide condensé tombe dans celui-ci et est amené par un siphon directement dans un grand bassin collecteur. A la fin de l'appareil sont disposées quelques bombonnes remplies de morceaux de coke arrosés d'eau pour condenser l'acide hypoazotique. Quand on prend équivalents égaux d'acide sulfurique et de nitrate de soude, le sulfate résultant est tellement visqueux qu'il ne peut s'écouler. Dans ce cas, on enlève après refroidissement, toute la paroi antérieure du cylindre et on retire le gâteau par morceaux. Certaines fabriques emploient au lieu de cylindres des auges en fonte dont les parois sont revêtues de plaques en grès ou de briques, et dont l'ouverture supérieure est également fermée par une plaque en grès ou par une voûte double en maçonnerie.

Cette forme n'est point avantageuse ; la consommation de combustible est plus grande, et les vases sont plus facilement attaqués par l'acide sulfurique. Mieux vaut encore employer de grandes chaudières en fonte ayant en haut une large ouverture qu'on ferme par un couvercle en fonte également. Pendant l'opération tout l'appareil est entouré par les flammes. L'acide est amené dans les vases à condensation par un tube latéral en fonte contenant à l'intérieur un tube en terre pour le protéger contre l'action de l'acide. Le sulfate s'écoule par un tube adapté au fond de l'appareil ; après l'opération on le calcine avec du chlorure de sodium pour le transformer en sulfate neutre, qui sert alors à la fabrication de la soude.

L'acide nitrique ainsi obtenu est toujours plus ou moins coloré en jaune par des vapeurs nitreuses, et contient une quantité d'acide chlorhydrique correspondant à la teneur en chlorure du nitre employé; en outre, il renferme souvent de petites quantités d'acide sulfurique, de sulfate de soude, d'oxyde de fer et des traces d'iode.

Pour préparer un acide chimiquement pur, le meilleur procédé est de distiller le tétrahydrate du poids spécifique de 1.42 (43° Baumé) dans des cornues en verre, et de recueillir à part le liquide tant qu'il se trouble encore avec le nitrate d'argent, puis on change le récipient et on distille presque jusqu'à siccité. Pour beaucoup d'usages industriels, il est important d'avoir un acide ne contenant pas de chlore, tandis que les autres impuretés, qui sont toujours en quantité très-faible, ne nuisent point. Quelques fabriques lavent, à cet effet, le nitre brut aussi longtemps avec une dissolution de nitrate exempt de chlore jusqu'à ce que tout le chlorure de sodium soit éloigné; d'autres préfèrent chauffer l'acide nitrique brut au bain-marie en y faisant passer un courant d'air qui entraîne simultanément l'acide chlorhydrique et les vapeurs nitreuses, qui sont condensées dans une tour à coke; l'acide ainsi obtenu est incolore et ne contient plus ni acide chlorhydrique ni acide hypoazotique.

M. R. Wagner a proposé de faire servir à la fabrication de l'acide nitrique l'alumine qu'on obtient comme produit secondaire dans l'industrie de la cryolite et de la bauxite, en le calcinant avec du nitrate de soude. Il se dégage de l'acide nitrique et des vapeurs nitreuses qu'on transforme en acide en présence de l'eau et de l'air. L'aluminate de soude, qui reste comme résidu, est transformé par l'acide carbonique en carbonate de soude et alumine qu'on emploie pour décomposer de nouvelles quantités de nitrate. Au lieu de l'alumine, M. Wagner pense aussi pouvoir employer de la silice à l'état finement divisé telle qu'on l'obtient par la décomposition du verre soluble ou du fluorure de silicium. L'auteur ignore si ces procédés ont jamais été essayés en grand.

M. Tessié du Motay propose de faire passer un mélange d'ammoniaque et d'oxygène sur des manganates, des permanganates ou des chromates chauffés de 340 à 560 degrés, et de décomposer les nitrates qui se forment dans cette réaction par l'air et la vapeur d'eau, qui régénèrent les manganates et les chromates en mettant l'acide nitrique en liberté. Cette méthode n'a pas encore reçu d'application industrielle.

M. R. Weber a publié récemment un procédé pour préparer facilement l'anhydride nitrique, découvert par M. H. Sainte-Claire Deville, en traitant l'acide nitrique monohydraté refroidi par l'anhydride phosphorique et distillant à une douce chaleur. Le liquide distillé se compose de deux couches qui ne se mélangent pas; la couche supérieure, refroidie au-dessous de 0 degrés, abandonne une cristallisation abondante d'anhydride nitrique.

Un réactif très-sensible de l'acide nitrique est le sulfate de brucine qui, par son action, se colore en rouge intense; une addition de chlorure d'étain provoque un précipité violet. On a aussi recommandé le sulfate d'aniline comme réactif de l'acide nitrique; les indications des auteurs sur sa sensibilité ne sont pas concordantes.

Pour doser les petites quantités d'acide nitrique, contenues dans les eaux potables, on a proposé un grand nombre de méthodes que M. Tiemann a récemment soumises à un examen (1).

L'acide nitrique est employé dans diverses branches d'industrie; la fabrication des matières colorantes artificielles s'en sert pour préparer la nitrobenzine, la binitrobenzine et le nitrotoluène, pour séparer la chrisotoluidine des résidus de fuchsine, pour oxyder l'anthracène à l'état d'anthraquinone et pour nitrer la naphtaline et le phénol. La plupart des fabriques emploient aussi l'acide nitrique pour oxyder l'acide arsénieux à l'état d'acide arsénique.

La fabrication de l'acide sulfurique, de la nitroglycérine, du coton-poudre et du nitrate d'argent en consomment encore des quantités notables, ainsi que la chapellerie pour le traitement des poils de lapins et de lièvres.

(*La suite des rapports à la prochaine livraison*).

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1874, p. 199. Voir aussi l'article : EAUX POTABLES, du Rapport d'Hofmann, 1876, p. 234, n° de mars.

PRÉPARATION

DES SELS DE NICKEL PURS AU MOYEN DU NICKEL DU COMMERCE

Par M. A. Terreil.

Le nickel du commerce est un alliage de nickel, de cuivre et de fer, avec de petites quantités d'arsenic. La proportion de nickel varie dans cet alliage de 40 à 90 pour 100; il sert à préparer les sels de nickel d'après la méthode bien connue qui consiste à séparer, dans les dissolutions acides de l'alliage, le cuivre et l'arsenic par l'hydrogène sulfuré, et à précipiter ensuite le fer peroxydé par un excès d'ammoniaque; le résultat de l'opération est un sel de nickel ammoniacal, d'où l'ammoniaque est difficilement éliminée.

Je viens proposer un nouveau traitement du nickel du commerce, qui exclut l'emploi de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniaque, et qui donne immédiatement, avec une économie très-notable, du sulfate de nickel pur. Ce traitement se compose des quatre opérations suivantes : 1° dissolution du nickel dans les acides; 2° précipitation du cuivre par le fer; 3° peroxydation du fer et transformation des métaux en sulfates; 4° précipitation du fer par le carbonate de baryte et cristallisation du sulfate de nickel.

Première opération. — On fait dissoudre le nickel du commerce en l'attaquant par sept à huit fois son poids d'eau régale; après la dissolution complète du métal, on évapore presque à sec; on reprend par l'eau qui dissout les sels formés, à l'exception d'une certaine quantité d'arséniate de fer insoluble, que l'on peut séparer par filtration.

Deuxième opération. — On introduit dans la liqueur chaude des pointes de fer qui précipitent le cuivre à l'état métallique. Cette précipitation du cuivre se fait très-rapidement : elle est complète lorsqu'une pointe de fer plongée dans la liqueur reste blanche et brillante.

On sépare le cuivre en décantant la dissolution sur un filtre; on le lave et on le recueille en le tamisant sous l'eau dans une toile métallique, à mailles assez grosses, qui laisse passer la poudre cuivreuse, mais qui retient le fer; en raison de son volume, ce cuivre une fois séché peut être livré au commerce.

Troisième opération. — La liqueur séparée du cuivre ne contient plus que le nickel et le fer; ce dernier métal se trouve dans la liqueur au minimum d'oxydation; on le peroxyde, soit avec un courant de chlore, soit avec l'acide azotique. Après la peroxydation du fer, on ajoute à la liqueur de l'acide sulfurique, en quantité suffisante pour transformer les deux métaux en sulfates; on évapore à sec pour chasser les acides chlorhydrique et azotique; le résidu sec est repris par l'eau qui dissout les sulfates de nickel et de fer, mais qui laisse souvent une partie du fer à l'état de sous-sulfate insoluble.

Quatrième opération. — On précipite le fer de la dissolution au moyen du carbonate de baryte obtenu par précipitation. Ce carbonate sépare le fer à l'état de sesquioxyde, et forme en même temps du sulfate de baryte insoluble, sans agir sur le sulfate de nickel. Les dernières traces d'arsenic que la dissolution pourrait retenir se précipitent en même temps que le sesquioxyde de fer.

La précipitation doit se faire en ajoutant peu à peu le carbonate de baryte à la liqueur légèrement chaude; elle est complète lorsque le carbonate de baryte ne détermine plus d'effervescence et ne se recouvre plus de peroxyde de fer.

Après cette dernière réaction, le sulfate de nickel pur reste seul en dissolution; on le sépare du précipité par filtration, et la liqueur évaporée jusqu'à formation de pellicules à sa surface laisse cristalliser le sulfate de nickel pur.

Ce mode de traitement du nickel du commerce est plus rapide et plus économique que celui qui a été suivi jusqu'à présent; il peut intéresser l'industrie du nickélage par voie électrique, qui a pris un si grand développement dans ces derniers temps, et même la fabrication des pièces de monnaie à base de nickel.

SUR LES ACIDES CITRIQUE ET TARTRIQUE

Méthodes d'analyse industrielles et commerciales des matières premières d'où l'on extrait les acides citrique et tartrique.

Par M. Robert Warington.

PREMIÈRE PARTIE

Attaché comme chimiste depuis plusieurs années à la manufacture d'acides tartrique et citrique de J.-B. Lawes, Esq., nous nous sommes trouvé dans des conditions exceptionnellement favorables pour étudier ces deux produits au point de vue industriel et commercial. Ce sont les résultats de cette étude que nous avons l'honneur de faire connaître à la Société chimique.

Jusqu'à ce jour, aucun ouvrage n'a donné de renseignements bien complets ni bien certains sur l'analyse des matières premières d'où l'on extrait les acides tartrique et citrique : c'est précisément cette question que nous nous proposons de traiter aujourd'hui d'une manière assez développée. Sans doute beaucoup des faits que nous ferons connaître sont familiers à ceux qui s'occupent de la fabrication en question; mais nous pensons qu'ils n'ont pas encore été publiés; l'auraient-ils été, que nos expériences n'en conserveraient pas moins leur caractère d'expériences personnelles et originales; elles sont, en outre, nous le répétons, essentiellement pratiques, industrielles et commerciales. Un grand nombre de nos procédés analytiques reposent sur des réactions alcalimétriques; nous allons tout d'abord faire connaître le matériel employé dans ces opérations.

LIQUEURS TITRÉES ALCALINES ET ACIDES

Liqueur alcaline. — Nous nous servions d'une solution sodique contenant, pour 100 centimètres cubes, $^1/_2$ gramme d'hydrate de soude pur environ. La netteté de la réaction finale dans les opérations alcalimétriques dépend de la pureté des solutions : nous préparions l'hydrate de soude à l'aide de sodium pur; nous obtenions ainsi des réactions très-nettes.

Liqueurs acides. — Nous employions pour ces liqueurs soit de l'acide sulfurique, soit de l'acide chlorhydrique. Nous étendions d'eau, de manière que 20 centimètres cubes de la liqueur acide pussent saturer 100 centimètres cubes de la liqueur alcaline. L'acide sulfurique, n'étant pas volatil, est préférable à l'acide chlorhydrique. Mais, lorsque l'on opère sur des liqueurs contenant une quantité considérable de carbonate de calcium, il faut se servir d'acide chlorhydrique. La solution chlorhydrique, préparée comme il est dit plus haut (1 volume d'acide concentré pour 12 volumes d'eau environ), peut subir une douce ébullition dans un récipient muni d'un couvercle sans perdre d'acide.

La solution sulfurique est titrée à l'aide du chlorure de baryum; d'après les nombres trouvés, on calcule les quantités de la solution alcaline qui correspondent à des quantités données de la liqueur sulfurique. La valeur de la solution sulfurique en acide citrique libre est déterminée par une expérience directe.

Papier de tournesol. — L'exactitude avec laquelle on saisit le point de saturation dans les opérations alcalimétriques dépend aussi grandement de la qualité du papier de tournesol employé. N'ayant pu nous procurer du papier d'une sensibilité suffisante ou d'une teinte constante, nous avons été forcé d'en préparer nous-même. Après beaucoup d'essais infructueux, nous avons enfin réussi à obtenir un papier réactif très-sensible. Voici comment il faut opérer pour arriver à ce résultat :

On fait une solution concentrée de tournesol dans l'eau froide; on laisse se clarifier par le repos et on filtre. La liqueur filtrée est additionnée d'un léger excès d'acide nitrique, puis on

la porte à l'ébullition pour détruire les carbonates. On filtre une seconde fois, et au liquide clair on ajoute de la soude caustique pure jusqu'à ce que l'on obtienne la teinte violette cherchée. Cette teinte se détermine en plongeant de temps en temps dans le liquide des morceaux de papier qui fournissent des papiers de tournesol *échantillons* de diverses nuances, entre lesquelles on choisit. La teinte cherchée une fois obtenue, on prend des feuilles de papier carrées et on les peint des deux côtés avec la liqueur de tournesol, puis on les plonge dans le liquide en les tenant entre les deux mains, et on leur communique pendant quelques minutes un mouvement de va-et-vient tel qu'elles soient alternativement submergées et soulevées hors du liquide. Ensuite on les fait sécher. Si on emploie la teinture de tournesol pour fabriquer le papier, il change de teinte lorsqu'il devient humide; si l'on ne prolonge pas assez longtemps le mouvement de va-et-vient, le papier se lave lorsqu'on l'emploie; le même effet se produit encore lorsque la solution de tournesol dont on se sert est trop concentrée.

La tendance de la couleur à se laver disparaît complétement si l'on ajoute un peu de gélatine à la solution de tournesol; mais le papier ainsi préparé, autant que mes expériences me permettent de l'affirmer, devient rouge à l'humidité.

Il est bon d'avoir du papier de tournesol de diverses nuances; nous en usions de trois teintes violettes différentes dans notre laboratoire. Le papier le plus sensible est celui qui n'est pas trop coloré et dont la teinte est à *peu près* neutre; pâle ou complétement neutre, le papier ne vaut rien. La sensibilité de notre papier avec les divers acides est indiquée dans le tableau suivant :

Pour modifier sa teinte, il suffirait de :

1 partie	d'acide chlorhydrique dans.....	220,000 parties d'eau.
1 —	d'acide sulfurique dans.....	190,000 —
1 —	d'acide tartrique cristallisé dans.....	90,000 —
1 —	d'acide citrique cristallisé dans.....	70,000 —

Acide citrique. — La proportion d'eau contenue dans l'acide citrique cristallisé est un point sur lequel on a émis un grand nombre d'opinions différentes. Les Manuels de chimie indiquent généralement que l'acide du commerce contient 1 molécule d'eau de cristallisation; ils ajoutent qu'il en est ainsi toutes les fois qu'il a cristallisé dans des solutions froides, mais que, lorsque la cristallisation s'est faite au sein de liqueurs concentrées et chaudes, il ne contient que $^1/_2$ molécule d'eau. Dans le commerce, cependant, on admet que l'acide citrique ne contient jamais que $^1/_2$ molécule d'eau, et l'on calcule toutes les analyses des jus acides sur cette donnée. Comme il importe grandement au manufacturier de connaître exactement la proportion d'eau contenue dans l'acide qu'il produit, nous avons analysé de temps en temps à ce point de vue l'acide citrique fabriqué dans notre manufacture; nos essais ont porté sur les produits de plusieurs années et sur des échantillons très-divers. Nous avons aussi étudié tout récemment les acides citriques de plusieurs autres manufactures de Londres. L'eau expulsée à 100 degrés a varié de 8.46 à 9.35 pour 100; la moyenne de dix-sept déterminations a été de 8.72 pour 100. La théorie exige pour 1 molécule d'eau 8.57 pour 100. Il n'y a donc aucun doute possible : l'acide citrique du commerce contient 1 molécule d'eau de cristallisation, et sa formule doit être $C^6H^8O^7H^2O$.

Nos liqueurs citriques, dans notre manufacture, ne doivent pas cristalliser avant d'avoir atteint la température de l'air. Le meilleur moyen pour déterminer l'eau dans l'acide citrique consiste à chauffer la poudre acide pendant quelques heures à 50-60 degrés et à élever ensuite la température graduellement jusqu'à 100 degrés. Si l'on néglige cette précaution, l'acide fond partiellement, et il faut le garder pendant plusieurs jours sur un bain-marie jusqu'à ce qu'il cesse de perdre de son poids. Dans ce cas aussi, l'acide devient brun, et l'on obtient des résultats trop élevés. Les résultats trop élevés cités plus haut sont probablement dus à cette cause.

En faisant ces déterminations, nous avons constaté que l'acide perd son eau avec une facilité plus ou moins grande; nous avons été incapable de nous expliquer ce phénomène.

Suivant Berzelius, les cristaux d'acide citrique ne s'altèrent pas à l'air à la température ordinaire, mais ils perdent 9 pour 100 d'eau dans l'air sec à 28-35 degrés. Suivant M. Mar-

chant, les cristaux perdent toute leur eau dans le vide à 16 degrés au-dessus de l'acide sulfurique. Dans la première détermination que nous fîmes en décembre 1868, nos cristaux perdirent toute leur eau en quelques jours au-dessus d'un bain d'acide sulfurique. En septembre 1871, de l'acide citrique pulvérisé dans le vide sur l'acide sulfurique ne perdirent que 1.10 pour 100 d'eau. Dans une expérience identique faite par M. Grosjean, on ne constata aucune perte.

L'acide citrique, chauffé à 100 degrés, perd toute son eau. En février 1873, divers échantillons d'acide mis en expérience ne perdirent que 0 à 0.20 pour 100, en cinq jours, au-dessus de l'acide sulfurique; mais, à 100 degrés, ils perdirent toute leur eau. En mai 1875, en complète contradiction avec ces expériences, des échantillons de notre manufacture et de diverses manufactures de Londres perdirent toute leur eau (8.57 pour 100), en cinq à six jours. au-dessus de l'acide sulfurique à 17-18 degrés.

Toutes les expériences citées plus haut portaient sur des spécimens d'acides de diverses provenances; la différence des résultats obtenus peut donc être difficilement attribuée à la différence de température, puisque l'acide perdit toute son eau en décembre et la retint en totalité en septembre, les conditions de l'expérience étant identiques. Nous nous proposons cependant de mettre la question hors de doute en plaçant les échantillons de septembre au-dessus de l'acide sulfurique par un temps froid.

Une solution concentrée d'acide citrique, comme beaucoup d'autres solutions, subit une contraction considérable lorsqu'on la mélange avec l'eau. 500 volumes d'une solution ayant un poids spécifique égal à 1.2709 exigent 503.61 volumes d'eau pour produire 1000 volumes. 250 volumes de la même solution, mélangés avec 753.24 volumes d'eau, ne produisent que 1000 volumes. Nous ne constatâmes aucune élévation de température pendant le mélange; tout au moins le changement n'a pas surpassé $^1/_2{}^\circ$ centigrade.

L'acide citrique libre ne peut être déterminé très-exactement par neutralisation avec l'alcali : la réaction n'est pas suffisamment nette, qu'on se serve de tournesol, de cochenille ou de bois de campêche. Lorsque la solution de tournesol est mélangée avec l'acide citrique et qu'on ajoute l'alcali lentement, la couleur du liquide, vers la fin de la réaction, change d'une manière graduelle, et il faut des quantités d'alcali relativement considérables pour produire un changement de couleur peu appréciable. Lorsque le point est atteint où le papier de tournesol n'est plus aucunement modifié, on constate que la proportion d'alcali employée est un peu moindre que celle nécessaire pour former du citrate trisodique. Le papier le plus sensible donne évidemment les résultats se rapprochant le plus de la théorie, mais jamais nous n'avons obtenu, même avec notre papier le plus délicat, les chiffres théoriques eux-mêmes. Pour la raison citée plus haut, la valeur en alcali de l'acide citrique devra être déterminée à l'aide du même papier de tournesol dont on se servira dans les expériences subséquentes. Dans ce but, l'acide cristallisé sera réduit en poudre; on déterminera l'eau dans une portion, et l'on expérimentera avec le tournesol et l'alcali sur la partie restante.

Jus de limons, de bergamottes et de citrons. — La presque totalité de l'acide citrique fabriqué dans cette contrée (Angleterre) provient de jus concentrés de citrons importés de la Sicile et de l'Italie méridionale. Des jus concentrés de bergamottes de l'Italie méridionale sont aussi employés au même usage. Les jus de limons des Indes occidentales sont principalement utilisés pour la fabrication de boissons rafraîchissantes. On retire encore l'acide citrique de petites quantités de jus concentrés de limons provenant de Montserrat et de Dominica.

Les plus beaux fruits des vergers de citronniers sont exportés comme citrons; les déchets, les fruits avariés, les fruits de mauvaise qualité servent seuls à la fabrication de l'essence et des jus. Il faut environ 13,000 citrons pour faire une pipe (108 gallons, soit 490^l.32) de jus brut. Les citrons sont le plus acides au commencement de la saison. Le jus de citrons siciliens pressés en novembre contient environ 255^{gr}.12 par gallon (4^l.54); la proportion d'acide diminue dans les jus obtenus plus tard; vers la fin d'avril, par exemple, elle est de $^1/_3$ moins grande. 3 échantillons de jus siciliens contenaient par gallon (4^l.54) 264^{gr}.47, 25^{gr}.03, 232^{gr}.75, et 1 échantillon de Naples 248^{gr}.05 d'acide. La quantité d'acide libre des jus

de citrons pressés en Angleterre est beaucoup plus grande. Divers spécimens anglais m'ont donné 369gr.38, 332gr.02, 335gr.66 et 309gr.28 d'acide libre par gallon (4l.54). Le dernier échantillon avait été pressé en mai. L'acidité plus grande des jus anglais provient probablement de ce qu'ils sont obtenus à l'aide de fruits de bonne qualité. Nous aurons à constater d'autres différences entre les jus anglais et les jus italiens. Les poids spécifiques du premier et du troisième échantillon étaient respectivement 1.040 et 1.033. Les jus de citrons sont importés pour la fabrication de l'acide citrique dans un certain état de concentration. On les concentre en les faisant bouillir à feu nu dans des chaudières de cuivre jusqu'à ce qu'ils marquent 60 degrés du citromètre (1); ils ont alors l'aspect d'une liqueur sirupeuse d'une couleur brun sombre : c'est dans ces conditions qu'on les livre aux manufacturiers d'acide citrique. Par la concentration, le jus brut a été réduit au $^1/_9$ ou au $^1/_{10}$ de son volume primitif.

Dans les premiers temps de la fabrication de l'acide citrique, les jus concentrés étaient vendus d'après leur poids spécifique qu'on appréciait à l'aide du citromètre. Il nous a été impossible de nous renseigner quant à l'origine de cet instrument et à la valeur attribuée primitivement à sa graduation. Sur le citromètre dont nous nous servons :

60 degrés	correspondent	au	poids	spécifique.....	1.2394
50 —	—	—	—	.....	1.2003
40 —	—	—	—	.....	1.1598

D'après ces chiffres, 1 degré de ce citromètre correspond à un poids spécifique égal à 0.004.

L'achat des jus, d'après leur poids spécifique, donnait lieu à beaucoup de fraudes; ainsi, par exemple, au jus de citrons on ajoutait du jus de bergamotes dont le poids spécifique est très-considérable, mais l'acidité très-faible; ou bien encore on versait de l'eau de mer dans les jus pendant leur concentration. Aujourd'hui le jus de citrons est généralement acheté d'après son degré d'acidité. Dans le cas de jus concentrés, l'acidité se détermine avec une approximation suffisante de la manière suivante : on prend 50 centimètres cubes de jus qu'on étend d'eau de manière à faire un volume de 500 centimètres cubes; on prélève sur cette dernière quantité 30 centimètres cubes de liquide, on l'additionne d'une quantité d'alcali égale aux $^5/_6$ de celle qui serait nécessaire pour neutraliser complétement l'acide, puis on fait bouillir doucement pendant quelques minutes; on laisse refroidir et l'on achève le titrage à froid. Lorsque le jus n'est pas concentré, on peut opérer sur 10 ou 20 centimètres cubes, sans qu'il soit besoin d'étendre d'eau. En raison du peu de netteté que présente la réaction de l'acide citrique sur le papier de tournesol, on ne peut déterminer la teneur en acide d'un jus avec une grande exactitude; avec les jus concentrés, l'erreur pourra être au moins de 7 grammes par gallon (le gallon de jus concentré contient, on l'a vu plus haut, de 264gr.47 à 232gr.74 d'acide).

Un jus concentré est considéré comme un jus de composition normale lorsqu'il contient 1814gr33 d'*acide* par gallon (soit 1895gr.69 d'acide cristallisé). Dans un temps plus reculé, les jus concentrés contenaient généralement de 2012gr.78 à 2041.13 d'acide cristallisé; aujourd'hui ils renferment souvent moins de 1757gr.64; il est probable qu'on les laisse bouillir moins longtemps qu'autrefois. La teneur en acide des jus que nous avons eu l'occasion d'examiner jusqu'alors variait entre 1614gr.45 et 2058gr.13.

Le jus concentré de bergamottes est beaucoup moins acide que le jus de citrons; il contient le plus ordinairement 1455gr.80 d'acide libre par gallon (4l.54). D'après nos analyses, sa teneur en acide peut varier de 1400gr.44 à 1584gr.45. L'acidité des jus bruts de limons est à peu près la même que celle des jus de citrons fabriqués en Angleterre. 2 échantillons de Montserrat contenaient 337gr.65 d'acide par gallon. 1 autre échantillon représentant 11000 gallons provenant des îles Sandwich contenait 347 grammes. Le jus concentré de limons est un liquide épais et visqueux; il est plus acide et plus doux que le jus concentré de citrons.

Le jus de citrons contient, outre des acides libres, des acides organiques combinés avec les alcalis ou les terres alcalines. La quantité d'acide combiné que contient 1 échantillon de jus

(1) Aréomètre spécial.

donné peut être facilement dosée. On évapore dans une capsule de platine la portion de jus qui a déjà servi à déterminer la quantité d'acide libre et qui, par conséquent, a été exactement neutralisée par la soude caustique; on chauffe graduellement le résidu jusqu'au rouge sombre de manière à le réduire en charbon; on épuise ce résidu par l'eau et l'on ajoute au liquide obtenu une quantité connue de la liqueur sulfurique titrée; on fait bouillir, l'on filtre, et dans la liqueur claire on dose la quantité d'acide non neutralisée. On déduit de là le pouvoir neutralisant de la cendre en fonction de l'alcali, ou, en d'autres termes, à quelle quantité de soude *équivalent* les diveses bases contenues dans la cendre; en retranchant de cette quantité celle employée pour neutraliser l'acide libre, on obtient la quantié d'alcali équivalant aux bases contenues dans le jus, lesquelles, par l'ignition, se transforment en carbonates; l'acide citrique équivalant à ces bases peut être alors facilement calculé. En faisant ce calcul, on doit employer l'équivalent théorique de l'acide citrique et non pas l'équivalent *expérimental* déterminé par réaction directe de la soude sur cet acide. La méthode que nous venons d'exposer est plus exacte que celle qui consisterait à brûler le jus brut et à déterminer les carbonates dans la cendre obtenue; car l'acide citrique libre réagissant pendant l'évaporation sur les chlorures du jus, formerait aux dépens de ces chlorures des citrates qu'on doserait ensuite comme existant naturellement dans le jus brut.

2 échantillons de jus de citrons pressés en Angleterre contenaient l'un et l'autre 8gr.50 d'acide combiné par gallon, soit environ de 2.31 à 2.70 pour 100 de l'acide total (acide combiné et acide libre) existant dans le jus. Dans un autre échantillon provenant d'un jus de citrons concentré, fabriqué dans notre laboratoire, nous trouvâmes que la quantité d'acide combiné était égale à 63gr.79 par gallon et formait les 3.17 centièmes de l'acide total. La proportion d'acide combiné dans les moins acides des jus de citrons exprimés en Italie est cependant beaucoup plus grande. L'échantillon de jus brut provenant de Naples, et dont nous avons déjà parlé, contenait 24gr.10 d'acide combiné, soit 8.95 pour 100 de l'acide total. Un autre échantillon venant de Sicile contenait 17 grammes d'acide combiné, soit 6.73 pour 100 de l'acide total, et cette dernière quantité est peut-être moindre que la quantité réelle; car le jus avait subi l'opération du soufrage dans le but de prévenir son altération. Lorsque nous nous occuperons des jus concentrés exportés de la Sicile, nous trouverons que nos résultats concordent avec les deux dernières analyses que nous venons de mentionner. Dans le tableau suivant, nous donnons la quantité d'acide libre et d'acide combiné que renfermaient plusieurs échantillons provenant des saisons 1870-71 et 1872-73. Nous indiquons, en outre, dans chaque cas, le rapport de l'acide combiné à l'acide total. L'acide libre et l'acide combiné ont été calculés comme acide citrique. La question de la nature de ces acides sera examinée plus loin.

Acides organiques des jus de citrons concentrés (poids par gallons).

SAISON 1870-71			SAISON 1872-73		
ACIDE LIBRE	ACIDE COMBINÉ	PROPORTION D'ACIDE COMBINÉ POUR 100 D'ACIDE TOTAL	ACIDE LIBRE	ACIDE COMBINÉ	PROPORTION D'ACIDE COMBINÉ POUR 100 D'ACIDE TOTAL
1703gr.60	211gr.80	11.47	1804gr.12	85gr.33	11.17
1855gr.97	236gr.14	11.29	1808gr.94	225gr.09	11.06
1981gr.60	226gr.22	10.94	1808gr.94	212gr.56	10.55
1880gr.00	227gr.92	10.85	1817gr.45	210gr.44	10.37
1900gr.81	213gr.56	10.09	1808gr.66	208gr.64	10.33
1855gr.97	202gr.97	9.86	1860gr.97	213gr.01	10.28
1891gr.73	199gr.57	9.54	1860gr.97	174gr.92	8.59
1923gr.76	129gr.37	6.30	1743gr.43	163gr.72	8.37
1995gr.75	54gr.61	2.67	.....	.....	.....

Ce tableau nous indique que la quantité d'acide organique combiné avec le jus concentré de citrons paraît flotter entre 198 grammes et 226 par gallon (4[l].54). Le rapport moyen de l'acide combiné à l'acide total est de 10.06 pour 100. Si nous négligeons les analyses écrites au bas de ce tableau, cette proportion est beaucoup plus grande que celle trouvée dans les jus de citrons fabriqués en Angleterre. Il est certainement très-embarrassant de constater que des jus anglais et italiens, fabriqués à l'aide de citrons provenant, selon toute apparence, des mêmes districts, présentent une si grande différence de composition. Il semble démontré jusqu'à l'évidence que les jus obtenus en Italie par expression de fruits de qualité inférieure sont en même temps considérablement plus pauvres en acide libre et plus riches en acide combiné que les jus fabriqués en Angleterre avec des citrons de bonne qualité. Les analyses données en tête de ce tableau concordent cependant avec les analyses des jus anglais; nous devons supposer que, dans ce cas, on s'était servi de citrons de bonne qualité.

Durant la concentration des jus, la proportion d'acide combiné doit augmenter quelque peu; car, pendant cette opération, il y a perte d'une petite quantité d'acide libre, mais il n'y a pas perte de base. Si les jus concentrés sont gardés quelque temps, il se fait un dépôt blanc, quelquefois considérable, de citrate de calcium; pour de tels jus, on trouvera nécessairement que leur poids spécifique a diminué, ainsi que la proportion d'acide combiné, tandis que la quantité d'acide libre n'a pas changé. Lorsque le prix des jus va s'élevant, on les conserve souvent en magasins très-longtemps avant de les envoyer au marché. Durant ce temps, du citrate de calcium peut se déposer; par suite, la composition du jus se trouve modifiée.

Le jus concentré de bergamottes contient environ la même quantité d'acide combiné par gallon que le jus de citrons; ainsi 3 échantillons ne donnèrent respectivement à l'analyse que 220[gr].27, 218[gr].00 213[gr].56. La proportion de l'acide combiné à l'acide total est cependant plus élevée en raison de l'acidité moins grande du jus de bergamottes; cette proportion, dans ce cas, n'était que de 13.01, 12.90, 12.12 pour 100.

Le jus brut de limons semble contenir la même quantité d'acide combiné que le jus de citrons; cette quantité est variable comme dans le jus de citrons. L'échantillon provenant des îles Sandwich, et dont nous avons déjà parlé, en contenait 11[gr].62, et les deux échantillons de Montserrat 17[gr].85 et 18[gr].71 par gallon, soit, respectivement, 3.21, 5.1 et 5.04 pour 100 de la totalité des acides organiques présents. 3 échantillons de jus concentré, provenant de Montserrat, contenaient en moyenne 102[gr].05 par gallon d'acide combiné, soit 7.36 pour 100 de la totalité des acides présents. Un échantillon de jus concentré très-acide, provenant de Dominica, ne contenait que 130[gr].68 d'acide combiné, soit 3.93 pour 100. Tous ces chiffres montrent jusqu'à l'évidence que, dans le cas du jus de citrons, il se produit, par le fait de la concentration, une augmentaton notable dans la proportion d'acide combiné.

La détermination directe de l'acide citrique dans le jus de citrons est le grand désidératum des manufacturiers. Nous ne connaissons aucune méthode générale par laquelle l'acide citrique puisse être séparé des autres acides organiques. Il n'y a cependant aucune difficulté à déterminer la proportion de sel de chaux insoluble que peut donner le jus de citrons; or, les sels de chaux des acides malique et aconitique étant facilement solubles, de même que tous les sels de chaux des acides volatils de la série acétique, la détermination de la quantité de sel de chaux insoluble donnera probablement, avec une suffisante exactitude, la quantité d'acide citrique présent. Cette détermination se fait d'une manière très-simple. On prend de 15 à 20 centimètres cubes de jus de citrons non concentré ou 3 centimètres cubes de jus de citrons concentré, on neutralise exactement avec la soude caustique pure, on étend ou on évapore la dissolution jusqu'à ce qu'elle occupe un volume de 50 centimètres cubes; on porte à l'ébullition sur un bain salé, et l'on ajoute une quantité de chlorure de calcium plus que suffisante pour saturer la totalité des acides organiques présents; on maintient l'ébullition pendant une demi-heure.

On recueille ensuite le précipité et on le lave à l'eau chaude. Comme le citrate de chaux est légèrement soluble dans l'eau, on recueille les eaux de lavage et le liquide qui a filtré; on les réduit, par concentration, au volume de 10 ou 15 centimètres cubes, et on les additionne finalement d'une goutte d'ammoniaque si la liqueur est devenue acide.

On obtient ainsi un second précipité qu'on recueille sur un petit filtre; on se sert de la

liqueur-mère filtrée pour transporter le précipité sur le papier; on lave seulement cinq ou six fois à l'eau chaude. Comme mesure de précaution, la liqueur-mère filtrée et les eaux de lavage peuvent être évaporées une troisième fois sur le bain salé. Enfin on brûle les précipités et leurs papiers à une basse chaleur rouge dans une capsule de platine, et l'on détermine ensuite le pouvoir neutralisant de la cendre à l'aide des liqueurs titrées chlorhydriques et sodiques. Cette détermination alcalimétrique du sel de chaux donne des résultats plus exacts que la détermination par les pesées; car, par ce dernier procédé, tous les précipités doivent être parfaitement lavés, ce qui entraîne nécessairement une perte de citrate de chaux, tandis que, dans le procédé alcalimétrique, le dernier précipité n'a pas besoin d'être lavé avec beaucoup de soin, le chlorure de sodium restant n'exerçant aucune influence sur le pouvoir neutralisant de la cendre. La présence de matières organiques n'affecte non plus en rien les résultats. En opérant par ce procédé et calculant ensuite la valeur du précipité calcique en acide citrique, nous avons obtenu les résultats suivants :

Un échantillon de jus anglais, exprimé en janvier, donna une quantité d'acide citrique égale à 99.60 pour 100 de la quantité totale d'acides organiques présents (acides libres et acides combinés). Un autre spécimen, exprimé en mai, contenait 98.97 pour 100. Un échantillon de jus concentré, préparé dans notre laboratoire depuis quelques années à l'aide de jus exprimés en Angleterre, donna 97.6 pour 100. Un échantillon de jus non concentré de Sicile contenait seulement 91.71 pour 100. 2 échantillons de jus concentré provenant également de Sicile, fabriqués pendant la saison 1871-1872, contenaient respectivement 92.98 et 94.57 pour 100. 3 échantillons, fabriqués en 1872-73, contenaient 88.75, 89.36 et 91.91 pour 100. Il résulte de là que, dans les jus exprimés en Angleterre, la proportion des acides organiques autres que l'acide citrique ne dépasse pas 1 pour 100 de la quantité totale des acides organiques présents, tandis que, dans les jus concentrés de Sicile, cette proportion varie de 5 à 11 pour 100. Le spécimen seul de jus sicilien non concentré a donné des résultats concordants avec les jus siciliens concentrés contenant 8.29 pour 100 d'acides organiques autres que l'acide citrique. Le jus italien, que nous avons trouvé si riche en acide combiné, est aussi beaucoup plus riche en certains acides organiques donnant des sels de calcium solubles que le jus fabriqué en Angleterre avec des citrons de belle qualité.

Deux échantillons de jus concentré de bergamottes contenaient 87.24 et 88.95 d'acide précipitable pour 100 de la totalité des acides organiques.

Le jus brut de limons des îles Sandwich nous donna 92.31 pour 100, et les deux spécimens de Montserrat 91.75 et 89.64 pour 100 d'acide précipitable. Trois jus concentrés de Montserrat, fabriqués pendant la même saison que le jus brut ci-dessus mentionné, donnèrent 86.98, 88.16 et 90.40 pour 100 d'acide précipitable. Le jus concentré de Dominica 89.12 pour 100.

On voit que dans tous ces jus il y a une plus grande quantité d'acide non précipitable que celle qui existe dans les jus fabriqués en Angleterre avec des limons de belle qualité. On voit aussi que la proportion d'acides non précipitables est très-sensiblement la même dans les jus bruts et dans les jus concentrés; cette quantité n'augmente que très-légèrement pendant le procédé de concentration.

Il est intéressant de comparer les résultats fournis par la méthode de précipitation avec ceux que l'on déduisait par le calcul d'après le degré d'acidité des jus.

Le tableau suivant indique le rapport entre la quantité d'acide précipitable et la quantité d'acide citrique calculée d'après l'acidité des jus. (Voir le tableau ci-après, p. 568.)

Ces chiffres nous montrent que l'ancienne méthode donne des résultats suffisamment exacts dans le cas des jus de citrons et de bergamottes, mais que pour le jus de limons les résultats sont trop élevés.

Ayant ainsi déterminé la proportion des acides organiques existant dans le jus de citrons, nous allons essayer de déterminer leur nature. C'est un fait bien connu que le jus de citrons perd de son acidité par concentration. En 1868, un jus fabriqué en Angleterre fut concentré dans notre laboratoire, sur un bain-marie, jusqu'à ce que son volume fût réduit au sixième; il perdit dans cette opération 3.5 pour 100 de son acidité. Nous ne pouvons pas conclure cependant que la totalité de cette perte doive être attribuée à la présence d'acide organique

volatil, car de l'acide chlorhydrique est sans aucun doute mis en liberté par l'action de l'acide citrique sur les chlorures.

NATURE DES JUS	PRÉCIPITABLE POUR 100 D'ACIDITÉ	NATURE DES JUS	PRÉCIPITABLE POUR 100 D'ACIDITÉ
Jus de citrons.		*Jus de bergamottes.*	
Brut, anglais	102.0	Concentré italien	101.2
Id. *id.*	101.7	*Id.* *id.*	100.2
Id. sicilien	98.3	*Jus de limons.*	
Concentré anglais	100.2	Brut, îles Sandwich	95.4
Id. sicilien	103.0	*Id.* Montserrat	96.6
Id. *id.*	103.7	*Id.* *id.*	94.4
Id. *id.*	102.5	Concentré Montserrat	97.2
Id. *id.*	99.7	*Id.* *id.*	95.5
Id. *id.*	99.2	*Id.* *id.*	93.9
		Id. Dominica	92.8

Il semble évident que les jus concentrés ne doivent pas contenir une proportion considérable d'acides volatils en raison de leur mode de préparation. Un jus concentré de Sicile fut mélangé avec de l'eau et distillé sur un bain salé jusqu'à ce qu'il fût réduit aux $^{70}/_{100}$ de son volume primitif. Le résidu fut étendu d'eau, et réduit de nouveau par distillation au même volume que précédemment ; on répéta cette opération quatre fois. L'acidité du liquide distillé provenant de la dernière opération était seulement égale au cinquième de l'acidité du liquide obtenu dans la première opération. Si nous supposons que la proportion d'acide diminue dans ce rapport à chaque distillation, il nous est facile de calculer la quantité d'acide volatil présent dans l'échantillon sur lequel nous avons porté nos expériences. Effectuant les calculs, d'après cette hypothèse, nous avons trouvé que la proportion d'acides volatils était de 1.25 pour 100 de l'acide du jus, ou de 1.12 pour 100 environ de la quantité totale d'acide organique présent.

Les divers liquides recueillis dans les distillations précédentes furent purifiés par de nouvelles distillations et analysés qualitativement. On trouva qu'ils renfermaient de l'acide formique, réduisant avec une grande rapidité le nitrate d'argent, même à froid. La solution faiblement acide, fut neutralisée avec de l'oxyde d'argent, le formiate détruit par l'ébullition, et la solution filtrée fut concentrée et abandonnée à la cristallisation au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique. Il se forma tout d'abord des groupes en étoiles de cristaux blancs opaques; ensuite il se déposa des croûtes blanches. Ces divers sels d'argent, traités par l'acide sulfurique, donnèrent l'odeur caractéristique de l'acide acétique, mais pas entièrement pur. Selon toute probabilité, l'acide acétique était mélangé d'acide propionique.

D'après tous ces faits, il est évident que les acides organiques autres que l'acide citrique, qu'on rencontre dans les jus concentrés, sont pour la plupart des acides fixes et donnent des sels de chaux solubles.

Nous avons essayé pendant quelque temps de déterminer la nature de l'acide ou des acides en question, mais, à cause d'une installation insuffisante et en raison de la difficulté du sujet, nous n'avons obtenu que des indications qualitatives. Nous sommes heureux de dire que le docteur Armstrong a pris en main la question, et il n'est pas douteux qu'il n'arrive à des résultats très-satisfaisants.

Avant de quitter le sujet des jus de citrons, nous devons dire quelques mots sur la question de la neutralisation de ces jus par la craie. Il est facile de neutraliser complétement l'acide citrique pur à l'aide de la craie, mais le jus de citrons concentré, tel qu'on le trouve dans le commerce, ne peut être neutralisé par ce procédé, même à l'aide d'une longue ébullition. La neutralisation est plus complète lorsque la craie est ajoutée en excès au jus froid

que lorsqu'on l'ajoute au jus chaud. Dans le premier cas, une partie de la craie se trouve dissoute par l'acide carbonique mis en liberté, et agit probablement plus énergiquement dans cet état que lorsqu'elle est à l'état solide. Les jus préparés en Angleterre peuvent être généralement neutralisés exactement par la craie à froid, mais jamais à la température de l'ébullition (1). La neutralisation, effectuée à froid, n'est pas détruite par une ébullition subséquente. Avec le jus concentré commercial, la neutralisation ne peut être effectuée complétement, même à froid; mais on approche plus ou moins de la neutralisation en opérant à cette température. Dans neuf cas, où la neutralisation n'avait pas été complète, alors même que le jus concentré avait été dilué et chauffé avec un excès de craie, ayant cherché à déterminer la quantité d'acide non neutralisée, nous trouvâmes qu'elle flottait entre 1.11 et 2.52 pour 100 de l'acidité primitive du jus. Nous croyons cependant que la quantité d'acide non neutralisée est quelquefois moindre que ce minimum.

Le fait de la neutralisation imparfaite des jus par la chaux a été expliqué de manières très-différentes. Dans la *Chimie technologique de Richardson and Watts*, on attribue ce phénomène à la présence de l'alumine dans le jus ; il ne nous a cependant jamais été possible de déceler la présence de l'alumine dans le jus de citrons. En outre, lorsque de l'alumine ou de l'oxyde de fer sont dissous dans l'acide citrique, la solution peut être aisément neutralisée par la craie. Nous avons trouvé cependant que si l'acide phosphorique ou le phosphate de fer ou d'alumine sont dissous dans l'acide citrique, la solution n'est plus neutralisable par la craie. Nous étudierons cette réaction plus complétement en temps opportun. Il nous suffit, quant à présent, de savoir que les jus contiennent une proportion notable d'acide phosphorique et un peu de fer. Il est donc probable que la neutralisation plus ou moins incomplète que l'on observe est due à leur action. Plusieurs autres explications sont aussi acceptables. Il a été avancé par plusieurs chimistes que l'acide malique n'est pas neutralisé lorsqu'on le fait bouillir avec de la craie. Nous sommes en mesure d'appuyer cette affirmation. L'acide malique, même après une longue ébullition avec un excès de craie, est encore fortement acide. L'acide aconitique paraît avoir la même propriété, cependant nous n'avons trouvé ce fait mentionné dans aucun manuel. Si l'acide citrique est lentement porté à la température de 170 degrés, et maintenu à cette même température pendant quelque temps, il perd de l'eau et de l'acide aconitique se produit. Si alors on dissout la masse résultante dans l'eau, qu'on ajoute un excès de craie, qu'on fasse bouillir pendant quelque temps, la solution reste fortement acide quoique l'acide citrique puisse être parfaitement neutralisé par la craie. Puisque, d'après l'opinion de Dessaignes, une petite quantité d'acide aconitique peut se former par une ébullition prolongée de l'acide citrique, il est naturel d'admettre que, pendant l'opération de la concentration des jus en Sicile, il se forme une certaine quantité d'acide aconitique ; on peut encore admettre que l'acide aconitique existe tout formé dans les citrons, comme il existe tout formé dans l'aconit.

Citrate de calcium. — La formule du citrate de calcium, desséché à la température ordinaire, est écrite dans la chimie de Gmelin : $C^{12}H^{10}Ca^3O^{14}.4\,H^2O$, desséché à 100 degrés, $C^{12}H^{10}Ca^3O^{14}.H^2O$; en calcinant quelques spécimens de citrate de calcium desséché à 100 degrés, nous avons trouvé qu'il contenait moins de chaux que la quantité exigée par la formule citée plus haut. Les déterminations de chaux données dans le livre de Gmelin sont aussi au-dessous des proportions exigées par la théorie. Dans le but d'expliquer ces faits, notre ami M. B.-J. Grojean et nous-même nous avons fait un nombre considérable de déterminations d'eau dans le citrate de calcium artificiellement préparé. Nous avons trouvé que la proportion d'eau du citrate, desséché à 100 degrés, varie beaucoup, et que cette variation dépend de la manière particulière dont les échantillons ont été préparés. Voici le mode de préparation que nous avons suivi pour produire les citrates que nous avons analysés.

I. — Du citrate neutre de sodium fut additionné à froid d'une quantité de chlorure de cal-

(1) Nous avons cependant trouvé un certain nombre d'échantillons qui ont pu être neutralisés à la température de l'ébullition.

cium légèrement insuffisante pour saturer l'acide citrique, et nous rendîmes le mélange légèrement alcalin à l'aide de quelques gouttes d'ammoniaque. La précipitation commença au bout de vingt minutes, elle dura deux heures. Le précipité fut lavé avec de l'eau froide et desséché à une basse température.

II. — Une solution de citrate neutre de sodium fut portée à l'ébullition, et on l'additionna peu à peu d'une quantité de chlorure de calcium suffisante pour décomposer complétement le citrate. Le précipité fut lavé avec de l'eau chaude et partiellement desséché.

III. — Une solution diluée d'acide citrique fut neutralisée avec de l'eau de chaux, le tout fut ensuite porté à l'ébullition. Le précipité formé fut séparé par décantation du liquide, et on le dessécha partiellement sans l'avoir préalablement lavé.

Les citrates, ainsi préparés, furent chauffés au bain-marie jusqu'au moment où ils ne diminuèrent plus de poids: on les dessécha ensuite à plus de 200 degrés, et, finalement, on les brûla et l'on détermina leur teneur en chaux à l'aide des liqueurs chlorhydrique et sodique; on obtint les résultats suivants :

	EAU RETENUE A 100 DEGRÉS	CHAUX A 100 DEGRÉS	CHAUX A 200 DEGRÉS
Citrate de chaux I.....	5.91	.....	.....
	5.90	31.16	33.11
Citrate de chaux II.....	7.68	30.96	33.53
	7.66	31.07	33.65
Citrate de chaux III.....	6.25	31.46	33.56
	6.38	31.65	33.80

La quantité de chaux trouvée dans les citrates desséchés à 200° prouve que les échantillons sur lesquels nous avons expérimenté avaient une composition normale : le citrate tricalcique anhydre contenant 33.73 pour 100 de chaux. Comme les deux premiers citrates pouvaient contenir un peu de soude tenant la place de chaux, nous fîmes quelques analyses avec l'oxalate d'ammoniaque. Le citrate tricalcique contenant 1 molécule d'eau, donnerait à l'analyse 34.9 pour 100 d'eau, avec 2 molécules 6.74, et avec 3 molécules 9.78.

On voit donc que, dans aucun cas, la dessiccation à 100 degrés n'est point suffisante pour chasser toute l'eau du citrate, moins 1 molécule, et que, dans aucun cas non plus, un citrate ainsi chauffé ne retient 3 molécules; et cela a été reconnu exact dans un grand nombre de déterminations que nous ne relatons pas ici. Dans le cas du citrate préparé directement avec l'acide citrique et l'eau de chaux, il reste souvent à peu près 2 molécules d'eau après la dessiccation à 100 degrés; la cause de ces variations demande de nouvelles recherches.

Il est généralement bien reconnu que le citrate de calcium est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude, mais aucune recherche quantitative n'a été faite à ce sujet.

Le citrate de calcium préparé par neutralisation de l'acide citrique avec l'eau de chaux à la température de l'ébullition, était à 14 degrés soluble dans les proportions de 1 partie (desséchée à 100 degrés) pour 1.133 d'eau, et à la température de l'ébullition dans la proportion de 1 partie pour 1.754 d'eau. Un autre échantillon de citrate obtenu par l'addition de carbonate de chaux pure à une solution chaude d'acide citrique était, à 14 degrés, soluble dans la proportion de 1 partie pour 1.223 et à la température de 90 degrés dans la proportion de 1 pour 1.784. Un troisième spécimen de citrate, préparé en ajoutant lentement de l'acide citrique à du carbonate de calcium en suspension dans l'eau chaude, était, à 14 degrés, soluble dans la proportion de 1 partie pour 1.183 d'eau, et, à 90 degrés, dans la proportion de 1 partie pour 1,652 d'eau. Un quatrième spécimen de citrate préparé dans notre manufacture en ajoutant, suivant le procédé ordinaire, de la craie à du jus de citron, était soluble à

18 degrés dans la proportion de 1 partie pour 1.707 d'eau et à la température de l'ébullition dans la proportion de 1 partie pour 1.123 d'eau. Les trois premiers spécimens avaient donc donné des résultats à peu près semblables; leur coefficient moyen de solubilité était, à 14 degrés, $\frac{1}{1.180}$, et à 90 - 100 degrés, $\frac{1}{1.730}$. Le quatrième spécimen avait une solubilité beaucoup plus grande que les autres, ce qui confirme cette remarque de Liebig que le citrate amorphe est plus soluble que le citrate cristallin.

Il est relaté dans la *Chimie* de Gmelin, et cette remarque se retrouve dans les Manuels plus récents, que la solubilité du citrate de calcium, dans les sels ammoniacaux, est tellement grande que si on dissout le citrate dans l'acide chlorhydrique et qu'on ajoute de l'ammoniaque, aucun précipité ne se forme, à moins qu'on ne porte la solution à l'ébullition. Le fait exact, cependant, c'est que le citrate de calcium est précipité très-complétement à froid au bout d'un temps suffisant, même lorsqu'il se trouve en présence d'une quantité considérable de chlorhydrate d'ammoniaque. Si l'on dissout du citrate de calcium dans l'acide chlorhydrique et qu'on ajoute un excès d'ammoniaque, la précipitation commence au bout de quelques minutes si la solution est suffisamment concentrée; mais elle n'est complète qu'au bout d'un temps quelquefois considérable. En présence de grandes quantités de sels ammoniacaux, la précipitation ne commence qu'au bout de quelques heures, et n'est achevée qu'au bout de plusieurs jours. Le citrate se précipite dans de telles conditions sous forme de croûtes très-curieuses, ou sous forme d'arborescences cristallines. Le citrate de calcium n'est jamais précipité immédiatement après addition d'ammoniaque, comme cela arrive dans le cas du tartrate de calcium.

Depuis un grand nombre d'années, le citrate de calcium est vendu de temps en temps au marché comme matière première pour la fabrication de l'acide citrique; il est préparé par addition de craie ou de chaux au jus de citron, la craie ou la chaux étant ordinairement employées en excès. Outre l'excès de craie ou de chaux ainsi introduits, le citrate peut contenir des carbonates provenant de la décomposition du citrate : cette décomposition se fait facilement si le citrate contient plus de 12 pour 100 d'eau.

Le citrate commercial peut être très-commodément analysé par la méthode alcalimétrique. On détermine d'abord l'excès de chaux ou de craie. Pour cela, on ajoute à 4 grammes environ de citrate une quantité connue de la liqueur chlorhydrique titrée; on fait bouillir doucement dans un récipient fermé, on laisse refroidir et l'on filtre ensuite à froid l'excès de l'acide à l'aide de la solution alcaline. Il est mieux d'ajouter l'alcali jusqu'à ce que le papier de tournesol prenne une teinte bleue très-nette et de retrancher de la quantité ajoutée la proportion d'alcali nécessaire pour produire la même teinte sur le même papier dans un semblable volume d'eau. Par ce moyen, on s'assure que le citrate est bien revenu à l'état de citrate tribasique.

On prend ensuite 2 grammes de citrate, on les brûle avec précaution dans un creuset de platine fermé; on fait bouillir la cendre obtenue dans un récipient muni d'un couvercle, avec une quantité suffisante de la liqueur chlorhydrique titrée; on filtre à froid et l'on détermine l'excès d'acide à l'aide de la liqueur alcaline titrée. On obtient ainsi le pouvoir neutralisant de la cendre en fonction de l'alcali; en retranchant de cette donnée la quantité d'alcali équivalente à l'excès de craie ou de chaux contenue dans les 2 grammes de citrate, on a la quantité d'alcali qui correspond à la chaux du citrate de calcium.

Cette méthode est très-rapide et commode, mais naturellement elle repose sur l'hypothèse que le sel sur lequel on opère ne contient que de l'acide citrique.

Si on le désire, on peut déterminer, comme dans le cas des jus, la proportion d'acide organique formant un sel de chaux insoluble. Dans ce but, on dissout le citrate dans une petite quantité d'acide chlorhydrique, on filtre, on neutralise exactement le liquide filtré avec de la soude caustique, on fait bouillir sur le bain salé et l'on active l'opération comme il a été déjà indiqué précédemment. Si l'on n'est pas bien renseigné sur la nature des bases présentes (les citrates de Sicile sont quelquefois préparés avec de la chaux provenant des calcaires dolomitiques), cela n'empêche point de se servir de la méthode alcalimétrique; mais si le sel de chaux insoluble doit être dosé, il faut d'abord décomposer le citrate en le faisant bouillir avec

du carbonate de soude, filtrer, neutraliser le liquide clair avec de l'acide chlorhydrique et précipiter avec le chlorure de calcium sur le bain salé; cette méthode n'est cependant point aussi exacte que les deux précédentes.

Le meilleur échantillon de citrate commercial que nous ayons rencontré contient 72 pour 100 d'acide citrique : c'est la plus grande proportion d'acide que puisse contenir un citrate parfaitement desséché et ne renfermant ni excès de chaux, ni excès de craie. Le citrate commercial qu'on a mal desséché peut ne contenir que des traces d'acide citrique, parce qu'il se décompose avec la plus grande rapidité sous l'influence de l'humidité.

Solution d'acide citrique. — L'analyse des solutions citriques se fait généralement en déterminant leur acidité, en retranchant l'acidité due à la présence de l'acide sulfurique et calculant ensuite à quelle quantité d'acide citrique correspond l'acidité restante. Cette méthode suppose que la liqueur ne contient que de l'acide citrique et de l'acide sulfurique, ce qui n'est pas vrai dans beaucoup de cas; cependant, appliquée à l'analyse des liqueurs de qualité supérieure, elle donne des résultats qui concordent avec le rendement industriel. Pour que l'analyse soit exacte, il faut évidemment ne déterminer que l'acide sulfurique libre et non pas la quantité totale d'acide sulfurique présent. Dans ce but, on prend 10-20 centimètres cubes de la liqueur, on les étend de cinq fois leur volume d'alcool rectifié, on agite avec soin et on abandonne ensuite le tout au repos pendant douze heures. On prélève alors une petite quantité du liquide clair et on le traite de nouveau avec l'alcool rectifié : s'il se produit une légère opalescence, on fait subir à toute la liqueur le même traitement que précédemment. Si l'addition d'alcool ne produit aucun changement, on filtre le tout et on lave le précipité avec l'alcool. On réunit la liqueur filtrée aux lavages et on précipite avec une solution alcoolique de chlorure de calcium. Le sulfate de chaux ainsi obtenu est extrêmement difficile à filtrer : il passe tout d'abord au travers du filtre; mais, peu à peu, les pores du papier s'obstruent, et le précipité peut être lavé. Par un simple artifice cependant, ce précipité peut être converti en une substance parfaitement cristalline. Pour cela, on laisse ce précipité se déposer complétement, et, après avoir enlevé la presque totalité de la liqueur surnageante, on le chauffe à une douce température. Lorsque le tout est devenu pâteux, on ajoute un peu d'eau; quand cette eau est évaporée, on en ajoute une nouvelle quantité et l'on continue à chauffer doucement; l'alcool se trouve ainsi graduellement éliminé et remplacé par l'eau; le précipité devient bientôt nettement cristallin, il s'est changé en gypse. Lorsque cette transformation est achevée, on ajoute de l'alcool et l'on recueille le précipité; l'opération doit être effectuée à une très-douce température, et l'on doit éviter que la masse se trouve jamais à sec.

Une autre méthode d'analyse des liqueurs citriques consiste à neutraliser avec de la soude pure, à évaporer dans une capsule de platine, à brûler le résidu et à déterminer le pouvoir neutralisant de la cendre à l'aide des liqueurs titrées sulfuriques et sodiques. Cette méthode fait connaître tous les acides organiques calculés comme acides citriques. Afin d'obtenir des résultats exacts, il est nécessaire que la totalité de la cendre se dissolve dans l'acide sulfurique, et si le fer ou l'alumine existent dans la liqueur, il faut ajouter une quantité suffisante de citrate neutre de soude à la solution d'acide sulfurique pour éviter la formation d'un précipité lorsqu'on neutralisera avec l'alcali (1).

Les deux méthodes que nous venons de décrire donnent des résultats parfaitement concordants lorsqu'on les applique à l'analyse des liqueurs qui se rencontrent ordinairement dans les manufactures.

Lorsqu'on détermine la proportion d'acide citrique dans une liqueur un peu vieille, on doit séparer l'acide citrique sous forme de sels calciques, parce que, dans ce cas, d'autres acides organiques existent très-probablement dans la liqueur. Dans ce but, on neutralise exactement avec de la soude, on précipite avec le chlorure de calcium sur le bain salé, comme dans l'analyse directe d'un jus de citron. Le précipité, qui se compose de citrate et de sulfate de chaux, est calciné à une basse température, et on détermine la quantité d'acide citrique qu'il contient d'après le pouvoir neutralisant de la soude.

---

(1) Voir plus loin la *Détermination des acides organiques dans les liqueurs tartriques.*

ACIDE TARTRIQUE

On admet que l'acide tartrique cristallisé correspond à la formule $C^4H^6O^6$; chauffé à 100 degrés il ne subit aucune perte. Dans le calcul des analyses de tartre, on a l'habitude d'exprimer l'acide tartrique en acide tartrique cristallisé.

Une solution concentrée d'acide tartrique qu'on étend d'eau se contracte plus encore qu'une solution d'acide citrique. Ainsi 500 volumes d'une solution ayant un poids spécifique égal à 1.338, exigent 505,508 volumes d'eau pour produire 1,000 volumes; et 250 volumes de cette même solution exigent 754.472 d'eau pour produire 1,000 volumes.

Lorsqu'on effectue ces mélanges, on ne constate aucune élévation sensible de température, tout au moins cette élévation ne surpasse pas $^1/_2$ degré centigrade. L'acide tartrique libre peut être dosé avec facilité à l'aide d'une solution titrée d'alcali caustique, la réaction finale sur le papier de tournesol est beaucoup plus nette que dans le cas de l'acide citrique, mais beaucoup moins marquée encore qu'avec les acides chlorhydrique ou sulfurique. La valeur de la solution alcaline titrée en acide tartrique peut être déterminée indifféremment par une expérience directe avec l'acide tartrique, ou par le calcul d'après sa valeur en acide sulfurique ou chlorhydrique.

Réaction qualitative des acides tartrique, métatartrique et ditartrique. — Dans le but de distinguer l'acide tartrique des acides qu'il donne lorsqu'il est soumis à l'action de la chaleur, nous avons fait quelques expériences avec l'acide tartrique fondu.

Lorsque l'acide tartrique sec est fondu avec soin, il se produit un mélange d'acide métatartrique et ditartrique. Nous ne pensons pas qu'il soit possible de faire fondre l'acide tartrique sans produire de l'acide ditartrique : la formation de cet acide est démontrée par l'altération du pouvoir neutralisant de la masse. Un $^1/_2$ gramme d'acide tartrique pulvérisé, exigeant 50 centimètres cubes d'alcali pour sa neutralisation, fut placé sur un verre de montre, desséché à 100 degrés et chauffé dans une étuve à huile pendant six minutes à 172 degrés, la fusion ne s'était manifestés que sur les bords. Redissous dans l'eau, 49.4 centimètres cubes d'alcali suffisent pour sa neutralisation. Un autre $^1/_2$ gramme, chauffé jusqu'à fusion tranquille, à une température n'excédant pas 174 degrés, n'exigera, pour sa neutralisation complète, après avoir été redissous, que 41.8 centimètres cubes d'alcali. Un troisième $^1/_2$ gramme, chauffé pendant une demi-heure à 176-182 degrés, se boursoufla beaucoup, et lorsqu'on eut redissous dans l'eau il n'exigea plus pour sa neutralisation complète que 31.3 centimètres cubes d'alcali.

Une solution d'acide fondu (1), neutralisée avec de la soude, devient fortement acide par l'ébullition. L'acidification est beaucoup plus rapide lorsqu'on ajoute du chlorure de calcium. Si l'acidité est neutralisée de temps en temps, et que l'on continue à faire bouillir, on trouve que la quantité d'alcali neutralisée par l'acide fondu est finalement égale à celle qu'aurait pu neutraliser cet acide avant la fusion : ce qui indique que la totalité de l'acide ditartrique formés s'est convertie pendant l'ébullition en acide métatartrique ou en acide tartrique. Dans la seconde expérience, mentionnée plus haut, la quantité totale de soude ajoutée pour neutraliser l'acide, au bout d'une demi-heure d'ébullition, après addition de chlorure de calcium, a été de 7.8 centimètres cubes (41.8 + 7.8 = 49.6).

Une solution d'acide tartrique fondue est rapidement et complétement neutralisée par la craie à froid. Mais à la température de l'ébullition cette neutralisation est très-difficile à obtenir, à cause du dédoublement continuel du ditartrate de calcium en tartrate et en acide libre.

Si l'on ajoute de l'acétate de calcium à une solution légèrement concentrée d'acide tartrique fondu, il se produit un précipité floconneux qui s'agglutine par la chaleur, devient parfaitement plastique, et peut être étiré en fils transparents lorsqu'il est parfaitement pur. Si la solution d'acide est vieille, l'acétate de calcium ne détermine point de réaction immédiate;

(1) L'acide employé dans toutes ces expériences était de l'acide tartrique pulvérisé chauffé jusqu'à fusion complète, mais pas au delà. On évitait donc ainsi, très-probablement, la formation de l'acide tartralique.

mais si on ajoute de l'alcool, il se produit un précipité volumineux qui, soumis à l'action de la chaleur, présentent les mêmes caractères de plasticité que le précipité dont nous venons de parler précédemment. Des solutions d'acide tartrique fondu, traitées avec un excès d'acétate de calcium, donnent aussi, au bout d'un certain temps, un précipité cristallin de métatartrate de calcium.

Le précipité plastique est, selon nous, du ditartrate de calcium. Il est facilement soluble dans l'eau froide, et, bouilli après avoir été neutralisé avec de la soude, il devient facilement acide. Ce qui prouve encore que ce doit être du ditartrate, c'est que si l'on traite avec un excès d'acétate de potasse une solution assez concentrée d'acide tartrique fondu et que l'on filtre le métatartrate précipité, la liqueur filtrée donne la réaction du sel plastique d'une manière très-nette. Mais le métatartrate dissous dans l'acide nitrique étendu ne donne avec l'acétate de calcium, qu'un précipité cristallin de métatartrate de calcium. La version de M. Braconnot, que le métatartrate de calcium peut être obtenu sous forme d'une masse visqueuse nous semble erronée; nous pensons que le sel visqueux considéré par M. Braconnot n'était autre chose que du ditartrate de calcium.

L'acide tartrique ordinaire, traité avec de l'acétate de calcium, donne, même dans des solutions étendues, un précipité cristallin de tartrate de calcium. L'acide tartrique libre est aussi précipité par le chlorure de calcium; en présence de l'alcool, l'acide fondu est moins facilement précipitable. On peut lire dans beaucoup de traités d'analyses qualitatives que l'acide tartrique libre n'est précipitable par aucun sel de calcium.

Nous avons fréquemment observé une forme curieuse du tartrate de calcium que nous n'avons jamais vu mentionner dans les livres; cette forme se produit lorsque le tartrate cristallise dans des solutions froides, à l'abri de toute agitation. Les premiers cristaux sont généralement de l'espèce ordinaire, mais bientôt on voit se former des houppes de longues et fines aiguilles, des étoiles magnifiques et des espèces de parachutes qui flottent dans le liquide. La production de ces aiguilles peut devenir tellement considérable que la solution se trouve changée en un magma épais par leur entrelacement. Mais cette forme n'est pas stable; les aiguilles commencent bientôt à diminuer, et, en un jour, elles ont toutes généralement disparu, ne laissant à leur place qu'un petit volume de sel ordinaire. Ces aiguilles se produisent dans des solutions très-variées. Comme nous ne les avons observées que dans des solutions où l'acide tartrique se trouvait en présence d'eau de chaux, nous pensons qu'il n'est pas douteux qu'elles ne soient du tartrate de calcium et non pas un sel double contenant de l'alcali. Avec l'acide métatartrique, nous avons observé une seule fois une semblable transformation; mais comme le métatartrate de calcium se change assez facilement en tartrate, nous ne pouvons affirmer que ces cristaux étaient réellement formés de métatartrate. Le racémate de calcium cristallise sous forme d'aigrettes plus minces, très-différentes des aiguilles de tartrate.

Le tartrate de baryte aussi présente une forme très-caractéristique; si l'on ajoute du chlorure de baryum à une solution étendue de tartrate de soude ou d'ammoniaque, ou à une solution d'acide tartrique, le précipité est d'abord généralement volumineux et floconneux, mais au bout de quelques heures ce précipité disparaît, et les parois du vase se trouvent tapissées d'une infinité de petits globules transparents. Dans la *Chimie* de Gmelin, ce fait est donné comme une réaction caractéristique de l'acide métatartrique. Nous n'avons obtenu cette réaction qu'une seule fois avec l'acide métatartrique fondu; mais jamais elle n'a manqué de se manifester avec l'acide tartrique ordinaire. L'acétate de baryte détermine la formation de ce sel, même dans une solution ne contenant que 1 pour 100 d'acide tartrique.

Lorsqu'on ajoute peu à peu de l'acétate de plomb à une solution bouillante d'acide tartrique, le précipité qui se forme tout d'abord se redissout; mais bientôt il se reprécipite sous forme d'aiguilles microscopiques.

Avec une solution d'acide tartrique fondu, la réaction est très-différente : il se produit un précipité grumeleux qui se contracte rapidement en une masse plastique à chaud, cassante à froid. La solution cristallise par le refroidissement; les cristaux ont communément la forme de lames rectangulaires ou presque rectangulaires. Quelquefois, pendant le refroidissement, des masses de globules transparents se déposent sur les parois du cristallisoir. On

obtient encore ce sel en globules avec une solution chaude d'acide fondu, qu'on traite avec une quantité de carbonate de plomb exactement suffisante pour saturer l'acide en filtrant et en abandonnant le liquide clair au refroidissement. On peut encore l'obtenir en précipitant une solution d'acide fondu avec une solution d'acétate de plomb froide, saturant de l'acide nitrique dilué avec le précipité lavé, et versant cette solution nitrique dans une solution étendue d'acétate d'ammoniaque. Le sel globuleux se dépose par refroidissement. Ce sel globuleux, redissous dans l'acide nitrique, donne avec la plus grande facilité le sel plastique par addition de l'acétate de plomb. Le fait souvent prouve que ni l'un ni l'autre de ces sels n'est un métatartrate. Le corps plastique décomposé par l'acide sulfurique donne une solution qui, neutralisée avec de la soude, devient acide par l'ébullition. Une solution de métatartrate de potasse dans l'acide nitrique donne un précipité grumeleux avec l'acétate de plomb, mais ce précipité est à peine colorent. Le corps globuleux est formé, avec plus de facilité lorsque l'acide tartrique a été maintenu un peu longtemps en fusion. Un échantillon du sel globuleux obtenu par précipitation avec le carbonate de plomb fut desséché au-dessus d'un récipient contenant de l'acide sulfurique; on le chauffa à 120 degrés, il perdit 4.04 pour 100; à 150 degrés, il avait subi une perte totale de 4.67 pour 100 : à cette température il était devenu légèrement brun. L'oxyde de plomb, dosé à l'état de sulfate, formait 55.05 pour 100 du sel total primitif; 57.37 pour 100 du sel chauffé à 120 degrés, et 57.74 pour 100 de ce même sel chauffé à 150 degrés. Nous ne prétendons pas donner une formule de cette expérience; nos résultats concordent assez bien avec la formule

$$(C^{16}H^{16}Pb^{3}O^{23})$$

du tartralate de plomb de M. Fremy, laquelle correspond à 56 pour 100 d'oxyde de plomb. Les tartralates de M. Fremy présentent une composition qui est intermédiaire entre les métatartrates

$$(C^{8}H^{8}M''^{2}O^{12})$$

et les ditartrates

$$(C^{8}H^{8}M''O^{11}).$$

Une solution d'acide tartrique fondu donne, avec l'acétate de potasse, un précipité de métatartrate acide de potasse. Dans des solutions étendues, ce précipité se forme beaucoup plus lentement que dans le cas de l'acide tartrique. Ce précipité est aussi moins volumineux et moins cristallin. Les métatartrates acides de potasse et d'ammoniaque sont franchement plus solubles que les tartrates correspondants.

Tartrates de calcium. — On admet que le tartrate neutre de calcium a une composition qu'on représente par

$$(C^{4}H^{4}CaO^{6}.4H^{2}O).$$

Dans la *Chimie* de Gmelin, on lui attribue la même composition lorsqu'il est desséché à 100 degrés, bien que deux des trois analyses relatées dans cet ouvrage indiquent une proportion de chaux trop considérable pour qu'on puisse admettre cette hypothèse. Ayant trouvé qu'une petite quantité de tartrate de calcium produit à l'aide d'une liqueur acide un peu vieille, ne contenait que 1 - 1 $^{1}/_{2}$ molécule d'eau après avoir été desséché sur un bain-marie, nous avons été conduit à chercher si la même chose se présentait avec le tartrate normal de calcium.

Nous précipitâmes une solution de sel de Seignette avec du chlorure de calcium, nous lavâmes le précipité et nous le desséchâmes au-dessus de l'acide sulfurique. Le tartrate de calcium ainsi obtenu perdit au bain-marie 17.78 pour 100 de son poids. Il continuait même encore à diminuer de poids au moment où on le retira du bain-marie, il contenait encore 11 pour 100 d'eau. A 200 degrés, la perte totale d'eau qu'il avait éprouvée s'élevait à 26.83 pour 100; la formule

$$(C^{4}H^{4}CaO^{6},4H^{2}O)$$

exige une perte de 27.69 pour 100.

Comme le tartrate précédent contenait une petite quantité d'alcali, on le fit redissoudre à froid dans l'acide chlorhydrique et on l'additionna d'un peu de chlorure de calcium et d'un

léger excès d'ammoniaque. En agitant, le tartrate de calcium se déposa à l'état de cristaux très-nets et parfaitement blancs. On le lava complétement et on le dessécha au-dessus de l'acide sulfurique. Chauffé au bain-marie, ce tartrate perdit au bout de six heures 14 pour 100 de son poids; au bout de vingt-quatre heures, une perte totale de 15.97 pour 100, et il continuait à diminuer, mais très-lentement, de poids. On le brûla et on dosa la chaux à l'état de sulfate : on trouva, par le calcul, que le sel, après avoir été desséché au-dessus de l'acide sulfurique, contenait 21 66 pour 100 de chaux. La formule

$$(C^4H^4CaO^6, 4H^2O)$$

correspond à 21.54 pour 100 de chaux : le sel sur lequel avaient porté nos expériences était donc un tartrate normal de calcium. Après avoir été chauffé vingt-quatre heures au bain-marie, le sel contenait 25.78 pour 100 de chaux et 13.94 pour 100 d'eau. La formule qui se rapproche le plus de ces nombre est

$$(C^4H^4CaO^6, 1\,{}^1/_2H^2O),$$

laquelle correspond à 26.05 pour 100 de chaux et à 12.56 pour 100 d'eau. Il est évident cependant, à cause de la lenteur avec laquelle l'eau s'élimine, que le tartrate de calcium n'a pas une composition définie à 100°.

La meilleure méthode d'analyse du tartrate de chaux du commerce est la méthode par l'oxalate de potasse (1).

Solubilité du bitartrate de potasse. — La solubilité du bitartrate de potasse a été déterminée par plusieurs expérimentateurs. Dans nos recherches sur ce sujet, nous avons expérimenté sur de la crème de tartre raffinée, contenant 99.33 pour 100 de bitartrate pur et une petite quantité de tartrate de calcium; cette crème de tartre, bien que n'étant pas chimiquement pure, était cependant beaucoup plus pure qu'aucune crème de tartre. La proportion de bitartrate dissous était déterminée à l'aide d'une solution alcaline titrée.

100 parties d'eau dissolvent :

A 14 degrés.....	0.432	de bitartrate.
A 22 —	0.600	—
A 80 —	4.027	—

ces nombres concordent avec ceux obtenus par M. Chancel, dont les résultats sont : pour 14 degrés, 0.434; pour 22 degrés, 0.598; mais ils sont au-dessous de ceux obtenus par Alluard, lesquels sont : à 14 degrés, 0.468; à 22 degrés, 0.636; à 80 degrés, 4.500. Ils sont encore au-dessous de ceux obtenus par Kissel pour les températures 14 et 22 degrés. On peut obtenir des solutions sursaturées de bitartrate de potasse en laissant refroidir à l'abri de toute agitation une solution chaude et concentrée de ce sel.

La solubilité du bitartrate de potasse est grandement modifiée par la présence de certains sels. Si à une solution de bitartrate de potasse saturée à froid on ajoute des cristaux de chlorure, de sulfate ou de nitrate de potassium, on détermine une précipitation rapide et considérable de bitartrate de potasse. Le même effet se produit avec le sel de Seignette; mais l'acétate et le citrate de potasse, ainsi que le chlorure de sodium, ne produisent aucun précipité. En additionnant de 1gr.86 de chlorure de potassium 50 centimètres cubes d'une solution froide de bitartrate, la solubilité de ce dernier tombe, en vingt-quatre heures, de 2.981 à 1. Avec 2 grammes de sulfate de potasse, la solubilité diminue, dans les mêmes circonstances, dans le rapport de 2.019 à 1. Avec 2 grammes de nitrate de potasse, elle diminue dans le rapport de 1.726 à 1. Si l'on dissout 2 grammes de sel de Seignette dans 50 centimètres cubes d'eau, une partie d'une telle liqueur ne dissout en vingt-quatre heures que 1.063 partie de bitartrate.

Plusieurs acides modifient la solubilité du bitartrate de potasse. Dans une série d'expériences sur ce sujet, un excès de bitartrate réduit en poudre était mis en digestion dans diverses solutions acides diluées, présentant le même degré d'acidité : ces solutions étaient

(1) Voir plus loin la *Détermination de l'acide tartrique dans les lies.*

filtrées, et l'on déterminait l'augmentation d'acidité des diverses liqueurs claires obtenues. Nous étudiâmes également la solubilité du bitartrate dans l'acétate et le citrate de potasse : dans ce but, des solutions acétiques et citriques de concentration connue furent exactement neutralisées avec de la potasse caustique solide et mises ensuite en contact avec un excès de chlorate de potasse ; on détermina l'acidité des solutions résultantes par les moyens ordinaires.

La solubilité du bitartrate dans l'eau fut aussi déterminée.

Le tableau suivant résume nos expériences. Nous avons opéré constamment à la température de 14 degrés centigrades.

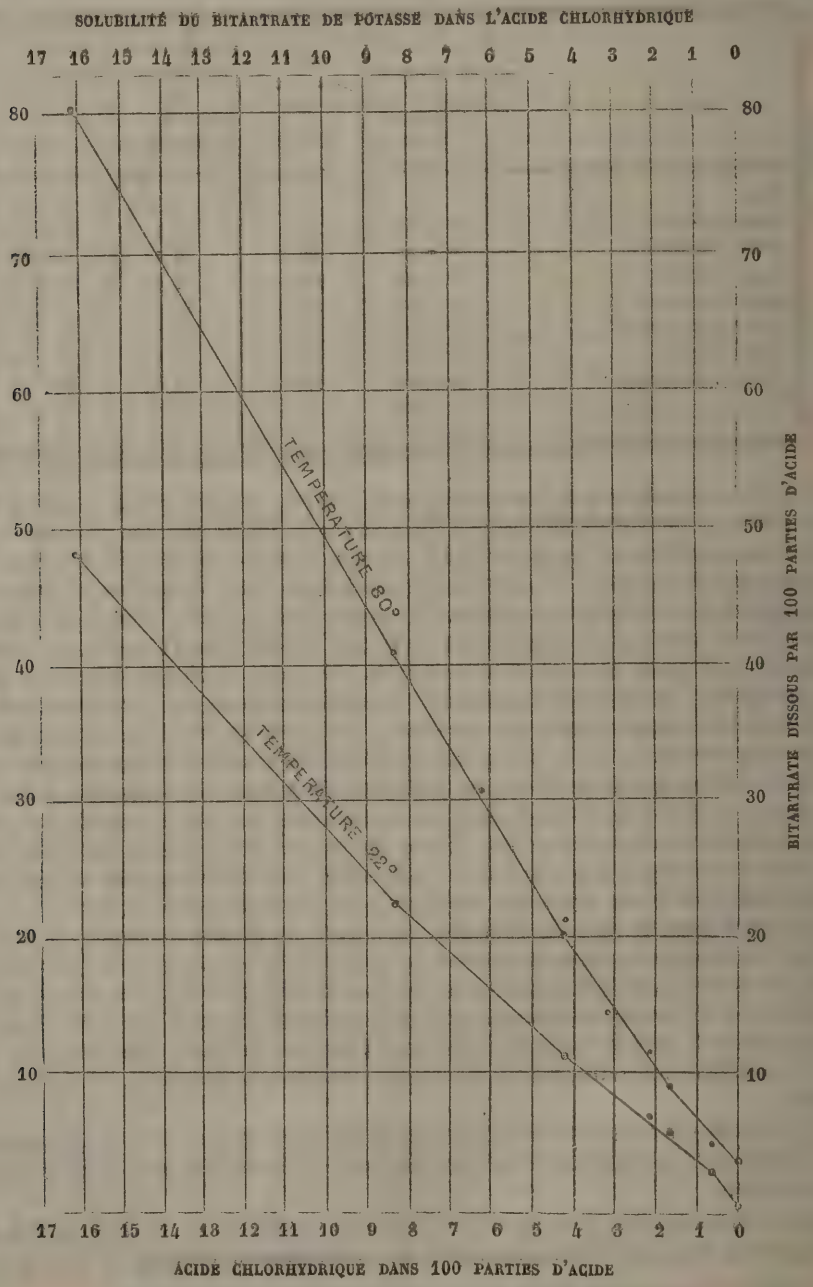
	ACIDE OU SEL DANS 100 CENTIMÈTRES CUBES	ACIDITÉ PRIMITIVE DE LA SOLUTION	AUGMENTATION DE L'ACIDITÉ APRÈS DIGESTION AVEC LE BITARTRATE	BITARTRATE DISSOUS DANS 100 CENTIMÈTRES CUBES
Eau	.....	....	8.5	0gr.422
Acide acétique	0gr.8106	51.2	8.5	0gr.422
Acide tartrique	1gr.0331	52.2	6.5	0gr.322
Acide citrique	0gr.8448	49.7	11.0	0gr.546
Acide sulfurique	0gr.6853	53.0	34.3	1gr.701
Acide chlorhydrique	0gr.5037	52.3	39.3	1gr.949
Acide nitrique	0gr.8445	50.8	39.7	1gr.969
Acétate de potasse	1gr.3875	53.6	15.0	0gr.744
Citrate de potasse	1gr.3966	51.5	17.0	0gr.843

Ce tableau nous montre que l'acide acétique ne modifie aucunement la solubilité du bitartrate de potasse ; que l'acide tartrique la diminue, que l'acide citrique l'augmente un peu, et que les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique l'augmentent considérablement. Si nous employons ces acides dans les proportions de leurs équivalents chimiques, c'est-à-dire dans une proportion telle qu'ils soient capables de saturer tous la même quantité d'une base donnée, c'est l'acide nitrique qui semble exercer la plus grande action dissolvante ; mais si nous prenons des poids égaux de chacun de ces acides, c'est l'acide chlorhydrique qui produit le plus grand effet. Ces résultats concordent avec les assertions de Destouches relatées par Gmelin. Ce tableau montre aussi que l'acétate et le citrate neutre de potassium ont un plus grand pouvoir dissolvant, vis-à-vis du bitartrate, que des quantités équivalentes de leur acide respectif. — Si l'on ajoute du chlore, du sulfate ou du nitrate de potassium à une solution de bitartrate de potasse dans l'acide acétique ou citrique, il se produit rapidement un précipité considérable de bitartrate. Si l'on ajoute les mêmes sels à des solutions de bitartrate dans les acides chlorhydrique, nitrique ou sulfurique, il se produit encore un précipité considérable, mais il se forme beaucoup plus lentement. C'est peut-être la solution sulfurique qui se précipite avec le plus de difficulté. Le nitrate de potasse détermine la précipitation beaucoup moins nettement que le chlorure ou le sulfate de la même base. Lorsqu'on ajoute des cristaux de sulfate de potassium à des solutions de bitartrate dans le citrate ou l'acétate de potassium, il se forme très-lentement un petit précipité. Lorsque l'on traite de telles solutions avec les acides acétique ou citrique, on obtient un précipité beaucoup plus considérable. Ce précipité augmente encore, si, en même temps que ces acides, on ajoute du sulfate de potasse.

On va voir que ces faits ont une importance réelle au point de vue de la détermination de l'acide tartrique ; les recherches citées plus haut ont été exécutées pour vérifier l'exactitude de nos analyses.

Depuis quelques années, nous avons fait une série d'expériences sur la solubilité du bitartrate de potasse dans l'acide chlorhydrique, de concentration variable, et à deux tempéra-

tures différentes. Ces expériences ont été entreprises dans un but purement industriel; elles n'ont pas l'exactitude d'expériences scientifiques. Cependant, les résultats que nous avons obtenus nous paraissent assez corrects pour que nous les fassions connaître. Nous nous sommes servi, pour ces expériences, de la crème de tartre raffinée déjà mentionnée plus haut. On dosait la quantité dissoute en traitant des portions de solutions (préalablement concentrées, si c'était nécessaire) avec l'acétate de potassium et un peu d'alcool; il se formait un précipité qu'on lavait avec de l'alcool, qu'on desséchait et qu'on titrait ensuite avec la solution alcaline. Les deux tableaux suivants résument nos expériences; dans l'un les résultats sont exprimés par des courbes, dans l'autre indiqués par des chiffres.



ACIDE CHLORHYDRIQUE DANS 100 PARTIES DE L'ACIDE EMPLOYÉ	BITARTRATE DISSOUS DANS 100 PARTIES D'ACIDE	
	A 22 DEGRÉS	A 80 DEGRÉS
0.678	3.013	5.296
.....	.....	5.405
1.721	5.859	9.137
2.147	6.875	11.346
3.163	.....	14.564
4.255	11.186	20.226
.....	.....	21.220
6.240	.....	30.709
8.358	22.747	40.932
16.134	48.311	80.116

Ni ces expériences, ni les expériences avec l'acide chlorhydrique précédemment mentionnées, ne confirment cette assertion d'Ogston que la solubilité du bitartrate dans l'acide chlorhydrique très-étendu est moindre que sa solubilité dans l'eau. Mais il est probable qu'Ogston s'est servi de la crème de tartre ordinaire contenant une proportion notable de tartrate de chaux, et sur laquelle nous n'avons fait aucune expérience.

Lies, tartre brut et crème de tartre. — Les matières d'où l'on extrait l'acide tartrique sont les lies, le tartre brut, la crème de tartre. Les lies sont des matières qui se rassemblent au fond des cuves ou des tonneaux où s'est effectuée la fermentation des moûts de vin. Le tartre brut est croûte cristalline mince qui se dépose sur les parois des cuves ou des tonneaux. La crème une de tartre est un produit qu'on obtient en traitant les deux produits précédents par l'eau chaude, et en laissant ensuite cristalliser le liquide obtenu. C'est l'Italic qui produit la majeure partie de la crème de tartre importée en Angleterre ; la France en fournit une petite quantité. Les autres contrées de l'Europe n'exportent point de crème de tartre, mais seulement des lies et du tartre brut; mais on peut cependant se procurer des lies et du tartre brut de tous les pays vignobles qui sont en communication facile avec la mer. La quantité de crème de tartre exportée par une contrée ne dépend pas seulement de sa consommation en vin; elle dépend surtout de la coutume de plâtrer le vin ou de ne pas le plâtrer. Si le vin est plâtré, les lies contiennent du tartrate de chaux au lieu de tartrate acide de potasse, et, par conséquent, peu de matières utiles pour la fabrication de la crème de tartre.

L'influence du plâtrage sur la composition des lies est très-grande. Nous avons, dans notre livre de laboratoire, classé nos analyses de lies d'après les contrées qui nous avaient fourni ces matières, et nous avons calculé la composition moyenne des lies de chacune de ces contrées. Le tableau suivant indique les résultats que nous avons obtenus.

	ACIDE TARTRIQUE SOUS FORME DE		ACIDE TARTRIQUE TOTAL
	BITARTRATE DE POTASSE	TARTRATE DE CHAUX	
Lies italiennes (33 échantillons)	24.1	6.1	30.2
Lies grecques (14 échantillons)	19.9	11.8	31.7
Lies françaises (9 échantillons)	17.3	6.0	23.3
Id. (30 échantillons)	5.3	20.5	25.8
Lies jaunes espagnoles (59 échantillons)	8.7	18.2	26.9
Lies rouges espagnoles (17 échantillons)	8.8	17.4	26.2

L'acide tartrique, dans les lies italiennes, existe presque entièrement à l'état de tartrate acide. Dans les 33 échantillons de lies italiennes que nous avons analysées, il n'y en avait qu'un dans lequel le tartrate neutre était en proportion plus grande que le tartrate acide, et, dans ce cas, l'excès de l'un sur l'autre était encore peu considérable. Des 14 échantillons de lies grecques, il n'y en avait que deux dans lesquels les tartrates neutres étaient en proportion plus grande que les tartrates acides; les autres présentaient la même composition que les lies italiennes, avec cette différence cependant que le tartrate de chaux dominait. On sait que le plâtrage est pratiqué dans l'île de Crète. Nous avons divisé les lies françaises en deux classes : la première classe comprend toutes les lies dans lesquelles le tartrate acide est en plus grande proportion que les tartrates neutres. Ces lies présentent la même composition que les lies italiennes, mais sont plus pauvres en acide tartrique. La deuxième classe, qui est la plus nombreuse, comprend les lies dans lesquelles les tartrates neutres sont en proportion beaucoup plus considérable que les tartrates acides. Ces lies, sans aucun doute, proviennent de vins plâtrés. Il est probable qu'une certaine quantité des lies de cette seconde classe proviennent d'Espagne; envoyées d'abord dans le midi de la France, elles ont été réembarquées ensuite pour l'Angleterre. Il est bien connu cependant que, dans le sud de la France, le plâtrage est pratiqué sur une large échelle. Sur 59 échantillons de lies jaunes espagnoles, nous n'en avons trouvé que 8 dans lesquels le tartrate acide fût en proportion plus considérable que le tartrate neutre; l'excès du tartrate acide sur le tartrate neutre était peu considérable; dans un seul cas, il fut trouvé égal à l'excès moyen constaté dans les lies grecques. Sur les 17 échantillons de lies espagnoles rouges, deux seulement renfermaient plus de tartrate acide que de tartrate neutre. Ces faits nous portent à conclure que le plâtrage est universellement pratiqué en Espagne, qu'il est commun dans le midi de la France, accidentel en Grèce et inconnu en Italie.

La proportion de sulfate de chaux contenue dans les lies varie naturellement beaucoup, suivant que le vin a été plâtré ou non plâtré; on peut ainsi avoir une indication de cette pratique. Nous n'avons fait qu'un petit nombre de déterminations quantitatives d'acide sulfurique dans les lies. Dans un certain nombre de cas, cependant, nous avons traité la solution chlorhydrique des cendres de lies avec le chlorure de baryum; mais nous nous sommes contentés d'écrire dans nos notes : « Acide sulfurique, *traces*, *petite quantité*, *quantité considérable*, ou bien *quantité très-considérable*. » Sur 12 lies italiennes ainsi examinées, 7 contenaient « des traces, » 5 une « petite quantité » d'acide sulfurique; sur 50 lies espagnoles, 7 contenaient des « traces, » 18 une « quantité considérable, » 25 une « quantité très-considérable » d'acide sulfurique. Sur 2 lies grecques examinées, 1 contenait une « petite quantité, » la seconde une « quantité considérable » d'acide sulfurique; sur 3 lies françaises, 1 contenait une « quantité considérable, » 2 une « quantité très-considérable. » Enfin, sur 3 lies siciliennes, 1 contenait une « petite quantité » et 2 une « quantité considérable » d'acide sulfurique.

Nous dosâmes l'acide sulfurique contenu dans 4 lies espagnoles : les proportions trouvées correspondaient à 6.51, 12.32, 12.93 et 13.67 pour 100 de gypse.

Grâce à l'obligeance de M. Gerard Clark, Esq., directeur de la *Andaluza Wine Company*, nous avons pu examiner un échantillon du *Yeso* ou plâtre employé en Espagne pour le plâtrage des vins; l'échantillon était à l'état de poudre blanche grossière. Il avait la composition suivante :

Eau (à 150 degrés)	3.00
Matières perdues à une basse température rouge	0.64
Chaux	36.15
Magnésie	2.92
Oxyde de fer	0.30
Acide sulfurique	47.61
Acide carbonique	4.76
Sable	2.70
	98.08

La quantité d'acide trouvée n'est pas suffisante pour saturer les bases. Aux diverses substances que nous venons d'indiquer, il faut ajouter une petite quantité d'hydrogène sulfuré

dont nous avons constaté la présence en traitant la substance par un acide. Les carbonates sont en quantité considérable : ils équivalent à 10 pour 100 de carbonate de chaux. D'après ce que m'a dit M. Clark, le *yeso* (plâtre) est foulé avec les raisins. La proportion de plâtre employée est d'environ 1 kilogramme pour une quantité de raisin pouvant fournir un muid de vin (108 gallons = 490l.32). D'après M. Chancel, la quantité de plâtre employée dans le midi de la France est de 1 kilogramme par hectolitre. Le *yeso* est employé pour plâtrer les vins rouges aussi bien que les vins blancs ; mais on ne s'en sert pas dans la préparation du vin doux « *vino dulce* » qu'on fabrique avec des grappes plus que mûres, et que l'on emploie pour tempérer le xérès.

L'action du sulfate de chaux sur les vins a été parfaitement bien étudiée par Chancel (1) et par Bussy et Buignet (2). Lorsque l'on ajoute un excès de gypse exempt de carbonates à une solution aqueuse ou alcoolique de bitartrate de potasse, la potasse abandonne la moitié de son acide tartrique, se combine avec une quantité équivalente d'acide sulfurique, en même temps que l'acide tartrique, devenu libre, s'empare de la chaux du gypse, également mise en liberté, et forme un précipité de tartrate de chaux. L'action du gypse s'arrête aussitôt que la moitié de l'acide tartrique a été ainsi séparée et transformée en tartrate de calcium.

La solution résultante contient, suivant Chancel, du sulfate neutre de potasse et de l'acide tartrique libre; suivant Bussy et Buignet, les acides se partagent de manière que la liqueur contienne du bitartrate et du bisulfate de potasse en égale proportion. Cette dernière appréciation nous paraît la plus exacte. L'acidité de la solution n'est point changée par l'action du gypse. La réaction que nous venons de décrire est celle qui se produit lorsqu'on ajoute du sulfate de chaux pur au vin qui a subi une fermentation complète,

Mais lorsque l'on ajoute le gypse au moût, les effets produits sont très-différents. Si on partage une solution froide de bitartrate de potasse en deux parties, qu'on traite l'une par le gypse sans toucher à la seconde, qu'on ajoute ensuite graduellement de l'alcool à toutes les deux, on obtient deux liqueurs qui représentent les changements qui se manifestent pendant la fermentation. On observera que l'acidité de la solution qui ne contient pas de gypse diminue rapidement par suite de la précipitation du bitartrate de potasse sous l'influence de l'alcool, tandis que l'acidité de la solution plâtrée ne diminue sensiblement que lorsque la proportion d'alcool ajoutée est considérable. C'est à ce moment seulement que l'acidité diminue un peu, de sorte qu'au bout de quelques jours, la solution plâtrée est trouvée beaucoup plus acide que l'autre. Nous donnons ci-après une série d'expériences que nous avons faites sur ce sujet.

1° Nous ajoutâmes à 100 centimètres cubes d'une solution presque saturée de bitartrate de potasse, 25 centimètres cubes d'alcool à 91 pour 100. L'alcool était ajouté à la dose de 5 centimètres cubes par jour. L'acidité de solution était telle qu'il fallait 10 centimètres cubes ou 42 gouttes $^1/_2$ de la liqueur alcaline titrée pour la saturer. Au bout de seize jours, il suffisait de 15 gouttes d'alcali pour neutraliser les 10 centimètres cubes de liqueur; au bout de trente-quatre jours, 10 centimètres cubes étaient neutralisés avec 13 gouttes.

2° Nous ajoutâmes à 100 autres centimètres cubes de la solution précédente de bitartrate, un gramme de gypse pur et 25 centimètres cubes d'alcool à 91 pour 100. Au bout de 16 jours il suffisait de 24 gouttes $^1/_2$ de la solution alcaline pour neutraliser 10 centimètres cubes de la liqueur ainsi préparée; dix-huit jours plus tard, l'acidité de la liqueur n'avait point changé; comparant cette expérience à la précédente, nous voyons que l'acidité était environ deux fois plus grande dans la liqueur plâtrée que dans celle qui ne l'avait pas été. On voit donc que l'addition de plâtre pur à un moût saturé de bitartrate de potasse produira un vin d'une plus grande acidité que le vin non plâtré fabriqué avec le même raisin, et que cette augmentation d'acidité est due principalement au sulfate acide de potasse qui se forme.

L'action du sulfate de chaux augmente encore l'acidité du vin dans une plus grande pro-

(1) *Comptes-rendus*, 1873, t. LX, p. 408.

(2) *Comptes-rendus*, t. LX, p. 200. — *J. pharm.* [4], t. II, p. 5.

portion, suivant Chancel, en raison de ce fait que les raisins contiennent dans leur pulpe du bitartrate de potasse non dissous. Si donc on ne plâtre pas le vin, ce bitartrate ne peut jamais entrer en solution; mais si on plâtre, une portion du bitartrate déjà dissous est décomposée et le liquide devient capable de dissoudre une certaine quantité du bitartrate contenu dans la pulpe.

Nous n'avons jusqu'à présent considéré que les réactions produites par le sulfate de chaux pur; les résultats sont différents lorsque le plâtre contient des carbonates. Ces carbonates, en effet, doivent tendre à diminuer l'acidité du vin et à neutraliser ainsi plus ou moins l'effet du sulfate de chaux. Les carbonates contenus dans le *yeso* ne sont pas facilement attaqués par une solution froide de bitartrate de potasse. En mélangeant deux grammes de ce plâtre espagnol avec 200 centimètres cubes d'une solution saturée à froid de bitartrate de potassium et en agitant un grand nombre de fois pendant une heure, on constata que la sixième partie seulement des carbonates présents avait été décomposée.

Pour déterminer plus exactement encore l'effet que ces carbonates produisent sur l'acidité du vin, nous fîmes une série d'expériences analogues aux deux expériences précédemment décrites, en substituant le *yeso* (plâtre provenant d'Espagne) au gypse pur.

I. — 100 centimètres cubes d'une solution de bitartrate de potasse saturée à froid (1) furent traités avec 25 centimètres cubes d'alcool à 91 pour 100, ajouté à la dose de 5 centimètres cubes par jour. 10 centimètres cubes de cette solution de bitartrate exigeaient, pour être neutralisés, 65 gouttes de la liqueur alcaline titrée. Deux jours après que la dernière portion d'alcool eut été ajoutée, on constata que l'acidité ne correspondait plus qu'à 13 gouttes $^1/_2$ de la liqueur alcaline, et après vingt-cinq jours à 12 gouttes $^1/_2$.

II. — 100 centimètres cubes de la même solution de bitartrate furent traités avec 1 gramme de *yeso* en poudre grossière comme on le trouve dans le commerce. Après avoir laissé le tout au repos pendant deux jours, on ajouta graduellement 25 centimètres cubes d'alcool comme dans l'expérience précédente. Deux jours plus tard, l'acidité correspondait à 13 gouttes de la liqueur alcaline, après vingt-cinq jours, à 10 gouttes. La matière solide déposée dans le flacon fut alors rassemblée sur un filtre et lavée avec de l'alcool jusqu'à ce que les lavages ne fussent plus acides; cette matière ainsi traitée exigea encore 7 centimètres cubes de la liqueur alcaline pour sa neutralisation.

III. — L'expérience fut conduite absolument de la même manière que l'expérience précédente; mais le *yeso* avait été préalablement réduit en poudre fine. Deux jours après la dernière addition d'alcool, l'acidité correspondait à 13 gouttes de la liqueur alcaline, après vingt-cinq jours à 9 gouttes. La matière solide parfaitement lavée exigea encore $5^{cc}.5$ d'alcali pour sa neutralisation.

Le pouvoir neutralisant d'un gramme de *yeso*, comme nous avons pu nous en rendre compte à l'aide de la solution chlorhydrique titrée, équivalait à $15^{cc}.5$ d'alcali. Dans l'expérience II, le pouvoir neutralisant exercé par le *yeso*, correspondait à $13^{cc}.3$ d'alcali; dans l'expérience III, où le *yeso* avait été finement pulvérisé, la neutralisation produite par cet agent correspondait à $14^{cc}.8$ d'alcali. On voit donc que dans chacune de ces expériences, les carbonates du *yeso* avaient exercé la presque totalité de leur pouvoir neutralisant. L'acidité de la liqueur alcoolique avait cependant diminué beaucoup plus qu'on ne peut l'attribuer à l'action des carbonates. L'acidité des solutions traitées avec le *yeso* est, dans tous les cas, moindre à la fin de l'expérience que l'acidité de la solution qui n'a pas été plâtrée; mais ce n'est point parce que le tartrate acide de potassium a été neutralisé dans la proportion qui constitue la différence : c'est parce qu'une quantité notable de bitartrate a été précipitée. On peut s'en assurer, en effet, en examinant la matière solide qui s'est déposée à la partie inférieure du récipient dans lequel on a fait l'expérience.

La présence de ce précipité de bitartrate dans les solutions les moins acides montre que la

(1) Les 100 centimètres cubes contenaient, par suite du titre de la liqueur, $0^{gr}.6792$ de bitartrate.

solubilité du bitartrate dans la solution alcoolique traitée avec le *yeso*, est moindre que dans l'alcool pur de même concentration. Voici l'explication de la neutralisation plus considérable obtenue par le *yeso*. Les carbonates du *yeso* neutralisent le sulfate acide de potasse formé par l'action du sulfate de calcium, du sulfate neutre de potasse est ainsi produit et la présence de ce sel diminuant la solubilité du bitartrate de potasse (comme nous l'avons démontré plus haut), l'acidité de la solution est finalement moins considérable que celle de la liqueur non plâtrée. Pour prouver que le sulfate de potasse produit le même effet dans une solution alcoolique de bitartrate que dans une solution aqueuse, nous avons ajouté un peu de poudre de sulfate de potasse à la solution de l'expérience 1 de la dernière série. Deux jours après cette addition, l'acidité qui, primitivement, correspondait à 12 gouttes $^1/_2$ de la liqueur alcaline, ne correspondait plus qu'à 2 gouttes de cette même solution.

D'après ce qui précède, on voit que les carbonates du plâtre naturel diminuent l'acidité du vin dans un rapport plus considérable que leur propre pouvoir neutralisant; on voit aussi que le résultat le plus net du plâtrage est probablement dans tous les cas la diminution de l'acidité du vin et l'introduction dans ce liquide de sulfate neutre de potasse. Outre le plâtre, d'autres substances sont quelquefois ajoutées aux vins et modifient la composition des lies. La terre d'Espagne est communément employée en Espagne dans le but de clarifier le vin. On l'emploie aussi quelquefois en Angleterre au même usage.

Nous avons pu nous procurer plusieurs échantillons de terre d'Espagne de diverses provenances; cela paraît être une substance d'une composition assez uniforme. M. Church a eu la bonté de m'en faire la description physique: c'est une substance plus ou moins cohérente, fragile, légèrement savonneuse au toucher, se polissant par la pression de l'ongle, happant à la langue, dégageant une odeur argileuse lorsqu'on souffle dessus; de couleur gris pâle dans les variétés compactes, chamois pâle dans les variétés les moins cohérentes et les plus sableuses, présentant une dureté qui varie entre 1 et 1.5. Quelques spécimens contiennent beaucoup de fragments de coquilles. Lorsqu'on la frotte sous l'eau entre les mains, elle se transforme en une pâte onctueuse; c'est dans cette condition qu'elle est employée pour clarifier les vins. La composition chimique de la terre d'Espagne est très-constante; cette substance contient du silicate d'alumine hydraté, du silicitate de fer et de magnésie et une quantité variable de sable. Il est rare qu'on y trouve de la chaux; dans tous les cas, cette base n'existe jamais qu'en très-minime proportion; on y trouve quelquefois des traces d'acide carbonique. Bouillie avec de l'acide chlorhydrique étendu, elle donne facilement une solution dans laquelle on reconnaît la présence de la magnésie.

Un échantillon peu coloré et de texture homogène que nous avait envoyé M. Halse fut analysé quantitativement; nous le décomposâmes avec de l'acide sulfurique; le sable et la silice furent séparés à l'aide d'une solution de carbonate de soude. Nous obtînmes les résultats suivants :

Eau, perdue sur l'acide sulfurique.....	7.69
Perte par calcination	9.84
Sable.....	11.01
Silice.....	47.92
Oxyde de fer.....	5.24
Alumine.....	6.05
Magnésie.....	11.27
	99.02

Cet échantillon de terre d'Espagne ne contient ni chaux, ni acide carbonique, ni acide phosphorique. Une partie du fer était à l'état de protoxyde. Cette substance ne devient point noire par ignition; au rouge blanc elle se fritta et commença à fondre sur les bords.

On trouve encore accidentellement dans les lies de la résine; cette substance est employée en Grèce pour enduire l'intérieur des tonneaux qui doivent renfermer le vin. Nous avons trouvé des lies possédant une odeur très-nette de résine de pins.

Nous avons déjà donné un tableau indiquant la teneur en acide tartrique de lies provenant

de divers pays; nous donnons ci-après un tableau qui indique la proportion des diverses autres substances que l'on peut encore rencontrer dans ces lies.

	I LIES FRANÇAISES	II LIES ESPAGNOLES	III LIES ESPAGNOLES
Acide tartrique à l'état de tartrate acide	4.48	5.27	22.66
Acide tartrique à l'état de tartrate neutre	21.34	19.13	11.67
ACIDE TARTRIQUE TOTAL	25.82	24.40	34.33
Eau à 100 degrés	11.305	10.694	9.750
Sable	4.600	4.900	4.730
Silice	2.130	1.960	
Oxyde ferrique	0.394	0.351	0.214
Alumine	0.844	0.832	0.578
Acide phosphorique	0.527	0.486	0.569
Chaux	10.567	10.600	4.514
Magnésie	0.327	0.363	0.209
Potasse	1.868	2.123	7.115 (2)
Soude	0.100	0.060	.....
Acide sulfurique	4.566	5.729	.....
Chlore	0.040	0.042	.....
Acide carbonique	0.435	0.388	.....
Acide tartrique anhydre	22.721	21.472	30.210
Eau combinée (1)	5.904	5.552	4.159
Matières organiques	33.672	34.448	37.952
	100.000	100.000	100.000

Dans ce tableau, on voit que la composition des lies françaises contenues dans la première colonne est tellement semblable à la composition des lies espagnoles de la seconde colonne, qu'il est très-probable que ces lies françaises n'étaient rien autre chose que des lies espagnoles expédiées d'abord dans le midi de la France et réembarquées pour être importées en Angleterre. Les lies espagnoles de la troisième colonne sont d'une qualité supérieure et doivent être le produit d'un vin non plâtré. Les lies des colonnes 1 et 2 proviennent sans aucun doute de crus qui avaient subi l'opération du plâtrage.

Le sable, la silice soluble et l'alumine contenus dans les lies peuvent provenir de souillures adhérant au raisin ou de la terre d'Espagne employée pour clarifier le vin. La magnésie peut aussi provenir en partie de la terre d'Espagne. L'acide phosphorique est probablement précipité de la solution comme phosphate de fer ou d'alumine. Les carbonates peuvent être un des éléments constituants des lies elles-mêmes, mais ils peuvent provenir aussi d'une addition de craie, de boue ou d'une décomposition des tartrates, décomposition qui se produit facilement lorsque la dessiccation des lies n'a pas été poussée suffisamment loin. Les carbonates peuvent aussi provenir du *yeso* qu'on aurait employé en poudre trop grossière pour qu'il fût complétement décomposé. Dans quelques cas, cependant, on trouve le carbonate de chaux en si grande quantité, en fragments si volmineux et d'une si grande pureté qu'il a dû être ajouté, avec intention, soit pour diminuer l'acidité du vin, soit comme élément de falsification.

La matière organique des lies contient beaucoup d'azote. Nous avons dosé l'azote dans le

(1) En faisant le calcul de l'eau combinée, nous avons admis que le tartrate de chaux retient la moitié de son eau et le gypse un quart à la température de 100 degrés.

(2) Ce nombre a été déduit de l'acidité.

résidu insoluble de lies espagnoles que nous avions préalablement épuisées avec l'acide chlorhydrique bouillant et l'eau ; nous avons trouvé une quantité d'azote égale à 3.24 pour 100 de la matière sèche. Un semblable résidu de lies françaises nous a donné 3.07 pour 100 d'azote. Comme ces résidus contenaient une forte proportion de sable, ces chiffres sont beaucoup au-dessous de la vérité ; la matière organique des lies doit contenir une proportion d'azote plus considérable que celle que nous avons trouvée. Les lies de vins sont communément employées comme engrais dans les contrées où on les produit. Elles ont toutes les qualités voulues pour cette destination, en raison de la proportion d'azote et de potasse qu'elles contiennent.

Le tartre brut présente une composition qui peut varier beaucoup ; on peut y trouver de 40 à 70 pour 100 d'acide tartrique.

Les tartres de basse qualité se rapprochent comme composition des lies de qualité supérieure, tandis que les tartres les plus riches se rapprochent de la crème de tartre. Dans le tartre même de basse qualité, l'acide tartrique existe principalement à l'état de bitartrate de potasse. On trouve quelquefois dans les tartres bruts des fragments de soufre fondu ; cette substance provient probablement du soufrage des tonneaux ; on brûle en effet souvent de grandes quantités de soufre dans les tonneaux avant d'y introduire le vin. On ne doit pas perdre ce fait de vue, afin de se garder de considérer toujours la présence des sulfates dans le vin comme un indice qu'il a subi l'opération du plâtrage.

La crème de tartre, comme nous l'avons déjà dit, s'obtient en épuisant les lies ou les tartres bruts par l'eau chaude et en laissant cristalliser ces dissolutions par refroidissement. Les crèmes de tartre de meilleure qualité proviennent de l'Italie méridionale et de Messine ; elles contiennent environ 76 pour 100 d'acide tartrique, quelquefois même 77 pour 100. De cette quantité d'acide tartrique, 1 $^1/_2$ à 3 $^1/_2$ existe à l'état de tartrate neutre de calcium. Les crèmes de tartre italiennes de qualité moyenne, comme celles de Saint-Antimo ou de Naples, contiennent 74-75 pour 100 d'acide tartrique, dont 3-4 $^1/_2$ à l'état de tartrate de calcium. La crème de tartre des vinasses est de pauvre qualité ; elle ne contient que 70-73 pour 100 d'acide tartrique, dont 5-7 pour 100 à l'état de tartrate neutre. Nous avons peu de données sur les crèmes de tartre françaises ; elles semblent contenir plus de tartrate de chaux que les crèmes de tartre italiennes. Nous donnons dans le tableau suivant des analyses passablement complètes de crème de Messine et de Saint-Antimo ; elles ont été faites par M. Grosjean ; on pourra les comparer aux analyses des lies déjà données. Malheureusement l'acide sulfurique n'a pas été dosé.

	CRÈME DE TARTRE	
	DE MESSINE	DE SAINT-ANTIMO
Acide tartrique à l'état de bitartrate	74.05	69.34
Acide tartrique à l'état de tartrates neutres	2.60	4.66
ACIDE TARTRIQUE TOTAL	76.65	74.00
Sable	0.140	0.425
Silice	0.055	0.130
Oxyde de fer	0.053	0.086
Alumine	0.021	0.092
Acide phosphorique	0.041	0.068
Chaux	1.081	1.778
Magnésie	0.025	0.041
Potasse	23.236	21.773
Acide tartrique anhydre	67.408	65.120
Eau combinée	5.688	6.396
Eau, matières organiques, matières indéterminées	2.252	4.091
TOTAL	100.000	100.000

La potasse a été calculée d'après l'acidité de la crème de tartre.

Détermination de l'acide tartrique dans les tartres bruts et les lies. — Dans les méthodes d'analyses communément employées, l'acide tartrique est déterminé indirectement; ces méthodes donnent la proportion d'acide organique présent; on admet que cet acide est de l'acide tartrique. Nous allons décrire brièvement ces méthodes d'analyse indirecte.

A. — L'acide tartrique existant à l'état de tartrate acide de potasse est calculé d'après la proportion de potasse trouvée, par précipitation, à l'aide du chlorure de platine, ou bien encore d'après l'acidité de l'échantillon. L'acide tartrique existant à l'état de tartrate neutre de chaux est calculé d'après la quantité de chaux trouvée. La potasse et la chaux sont dosées dans les cendres obtenues par la calcination de la crème de tartre. Cette méthode, modifiée de diverses manières, est la plus communément employée dans notre pays.

B. — On calcine la crème de tartre, on épuise la cendre par l'eau, et l'on détermine le pouvoir neutralisant du carbonate de potasse soluble et du carbonate de chaux insoluble à l'acide des solutions titrées acides et alcalines; on calcule l'acide tartrique combiné avec ces bases d'après les chiffres trouvés.

C. — L'acide tartrique existant à l'état de bitartrate de potasse est déterminé d'après l'acidité de l'échantillon. On calcine une autre portion de crème de tartre et l'on détermine le pouvoir neutralisant de la cendre. En retranchant du pouvoir neutralisant de la crème de tartre calcinée le pouvoir neutralisant dû à la cendre du bitartrate précédemment dosé, on obtient la proportion de base correspondant au tartre neutre.

D. — La totalité de l'acide tartrique présent est convertie en tartrate neutre en neutralisant exactement avec de la soude. On évapore le tout à siccité, on calcine, on détermine le pouvoir neutralisant de la cendre obtenue et l'on calcule l'acide tartrique total d'après ces données.

Dans toutes ces méthodes, sauf dans la dernière, la totalité de l'acide tartrique présent est obtenue en ajoutant l'acide tartrique existant à l'état de tartrate acide à l'acide tartrique existant à l'état de tartrate neutre.

Dans les méthodes *C* et *D*, on pourrait déterminer dans la cendre la proportion d'acide carbonique, au lieu de déterminer le pouvoir neutralisant des carbonates. Avec une crème de tartre de bonne qualité formée en totalité de cristaux bien blancs, toutes ces méthodes donnent de bons résultats; mais, avec les crèmes de tartre de qualité inférieure, elles donnent lieu à une foule d'erreurs que nous allons examiner.

La crème de tartre de basse qualité contient, outre le bitartrate de potasse, du tartrate neutre de chaux, une quantité de carbonates, phosphates, sulfates, silicates et une certaine proportion de matières organiques.

Les carbonates existent ordinairement à l'état de fragments terreux calcaires et peuvent provenir de souillures adhérant au raisin, mais ils peuvent provenir aussi de la décomposition de la crème de tartre elle-même sous l'influence de l'humidité. Lors donc que des carbonates existent dans la crème de tartre et que l'on détermine l'acide tartrique existant à l'état de tartrate acide d'après l'acidité de l'échantillon, le résultat obtenu est trop faible, une portion du tartrate acide ayant été neutralisée par les carbonates. Le carbonate de chaux cristallin n'est pas sensiblement attaqué par une solution de bitartrate, même par une solution concentrée chaude; mais la craie et les autres carbonates amorphes de calcium sont rapidement attaqués par des solutions relativement peu concentrées. Les carbonates insolubles présents dans les lies et la crème de tartre sont aisément dissous par une solution chaude de bitartrate. Il est possible, en ajoutant à la crème de tartre un excès d'alcali, de déterminer la proportion de bitartrate sans que les carbonates insolubles affectent les résultats. Nous indiquons plus loin la marche à suivre dans une telle détermination.

Si, dans la méthode *A*, on laisse le carbonate de chaux agir sur le bitartrate, on trouvera une quantité totale d'acide trop faible; si, d'un autre côté, on ne laisse point agir ces carbo-

nates, on obtiendra des résultats trop élevés. Dans la méthode *B*, la présence des carbonates doit donner des résultats trop élevés.

Il est clair donc que, en employant les méthodes *A* et *B*, on doit doser l'acide carbonique si l'on veut obtenir des résultats approchés. Dans la méthode *C*, la présence des carbonates est sans influence sur la quantité d'acide tartrique trouvée. En effet, en déterminant le bitartrate d'après l'acidité de la liqueur, les carbonates réagissant complétement, l acide tartrique, calculé comme bitartrate, est estimé trop bas, et l'acide tartrique, calculé comme tartrate neutre, trop haut. Mais l'acide tartrique total est exactement donné par cette méthode. En prenant la même précaution dans la détermination de l'acide tartrique par la méthode *D* en présence des carbonates, on obtient des résultats parfaitement exacts.

La présence des sulfates nécessite naturellement une détermination d'acide sulfurique si l'on adopte la méthode *A*, sinon les résultats obtenus seraient trop élevés. Il faut aussi déterminer avec quelle base l'acide sulfurique est combiné. Dans la méthode *B*, la présence des sulfates alcalins ne produira aucun mauvais effet, à moins que, pendant l'ignition, il ne se forme des sulfures; mais la présence du sulfate de chaux fera trouver une quantité trop faible de tartrate acide, et, par suite, d'acide tartrique. En effet, si la crème de tartre est mêlée avec du gypse et brûlée en traitant la masse résultante avec de l'eau, le carbonate de potassium réagira sur le sulfate de chaux; il se produira du carbonate de chaux et du sulfate de potassium. Avec les méthodes *C* et *D*, la présence du sulfate est sans effet sur les résultats, pourvu qu'aucune erreur ne soit introduite par la formation de sulfure.

Les phosphates existent dans la crème de tartre comme phosphates de fer et d'alumine; ils sont en très-petite quantité et n'ont aucune influence sensible sur les résultats de l'analyse. Les silicates de la crème de tartre sont aussi relativement en proportion peu considérable et sans importance. L'action des silicates et des phosphates sera indiquée lorsque nous nous occuperons de l'analyse des lies.

Il est évident, d'après les considérations que nous venons de développer, que les méthodes *A* et *B* ne donnent des résultats suffisamment exacts que dans l'analyse de crème de tartre pure; car les erreurs dues à la présence des carbonates et des sulfates ne peuvent être rectifiées en déterminant la quantité d'acide carbonique et sulfurique présent; il faudrait connaître, en effet, de quelle manière ces acides sont combinés. Les méthodes *C* et *D* donnent des résultats satisfaisants en présence des carbonates et des sulfates, sans qu'il soit nécessaire de modifier le plan de l'analyse. De ces deux méthodes, c'est la méthode *C* qui donne les résultats les plus complets, car elle permet de déterminer d'une manière suffisamment exacte la proportion de tartrate acide; de plus, elle est très-rapide. Un échantillon de crème de tartre pulvérisé peut être analysé par cette méthode en une heure et demie. Nous avons employé ce procédé d'analyse pour notre propre compte depuis 1867. Il y a quelques années, une méthode analogue a été décrite par Brescius. Voici les détails de cette méthode :

On prend 5 grammes de crème de tartre finement pulvérisée, on fait chauffer avec un peu d'eau pour dissoudre tous les carbonates qui peuvent être présents. Si l'on craint qu'il n'y ait des carbonates cristallisés présents, on ajoute 5 centimètres cubes de la liqueur chlorhydrique titrée; l'on chauffe dans un récipient couvert et l'on ajoute ensuite une quantité de liqueur alcaline titrée égale aux $^3/_4$ de la quantité exigée pour saturer l'acidité d'une bonne crème de tartre de l'espèce examinée, plus une quantité d'alcali équivalente à l'acide chlorhydrique employé; on fait bouillir le tout et l'on achève le titrage lorsque la liqueur est refroidie. La proportion d'alcali employée, diminuée de celle qu'on a ajoutée pour saturer l'acide chlorhydrique, fait connaître la quantité d'acide tartrique existant à l'état de bitartrate.

On prend ensuite 2 grammes de crème de tartre pulvérisée, on les met dans un creuset de platine bien fermé, on place le creuset sur un brûleur d'Argand, on chauffe d'abord très-doucement de manière à dessécher la crème de tartre et ensuite plus fortement jusqu'à ce que les gaz inflammables cessent de s'échapper. La température ne doit être portée au-delà d'une chaleur rouge très-basse. La cendre noire obtenue est versée dans un flacon avec de l'eau. Si l'on pense que l'on a affaire à une crème de tartre de bonne qualité, on ajoute avec une pipette à la liqueur précédente 20 centimètres cubes d'acide sulfurique titré. Une portion

de l'acide doit être employée à rincer le creuset; on fait alors bouillir la liqueur du flacon, on la filtre et l'on détermine dans le liquide clair, à l'aide de la solution alcaline titrée, la quantité d'acide sulfurique qui n'a pas été neutralisée. Comme le charbon qui est resté sur le filtre peut, dans certaines circonstances, retenir une petite quantité d'acide, même lorsqu'il a été bien lavé, il est bon de l'ajouter après le titrage complet de la liqueur totale et de déterminer la proportion d'alcali nécessaire pour neutraliser l'acidité du filtre et du charbon. On soustrait alors du pouvoir neutralisant de 1 gramme de tartre brûlé l'acidité de 1 gramme de crème de tartre non brûlée, acidité qu'on exprime en centimètres cubes de la solution alcaline filtrée; la différence obtenue indique le pouvoir neutralisant des bases restant à l'état de tartrate neutre; d'après ce pouvoir neutralisant, on peut déterminer la quantité d'acide tartrique existant à l'état de tartrate neutre.

Si la crème de tartre est de basse qualité, on ajoute 5 centimètres cubes d'eau oxygénée à la cendre noire, mise en suspension dans l'eau, et, immédiatement après, la solution titrée d'acide sulfurique. Le reste de l'analyse s'effectue comme il a été indiqué précédemment. Toutefois, l'acidité légère que présente toujours l'eau oxygénée doit être évaluée, afin d'en tenir compte dans les calculs. Par l'action de l'eau oxygénée, les sulfures formés pendant l'ignition sont convertis en sulfates; ainsi l'on évite les erreurs qui seraient dues à leur présence dans la cendre. Cette méthode élégante est due à M. Valentin. Je ne connais pas de méthode qu'on puisse ainsi employer dans les analyses alcalimétriques pour l'oxydation des sulfures.

La formation des sulfures ne nous paraît pas due à l'action réductrice des tartrates sur les sulfates. On peut, en effet, mélanger des tartrates et des citrates avec des sulfates, évaporer les solutions, dessécher la matière, la brûler pour convertir tous les sels organiques en carbonates sans qu'il y ait production de sulfures; il est rare, dans de telles conditions, qu'on en obtienne des traces légères; mais si, dans la liqueur, il existe une matière organique azotée, la fermentation des sulfures, dans ces circonstances, est très-abondante. D'après cela, il semble possible que les sulfures proviennent des matières organiques sulfurées des composés albuminoïdes et non pas de la réduction des sulfates; mais alors, dans ce cas, ce serait une erreur d'employer le peroxyde d'hydrogène comme il est indiqué plus haut. Une expérience sur un mélange de blancs d'œufs et de tartre pur brûlés ensemble ne donna que des traces de sulfures. L'hypothèse précédente n'est donc pas soutenable.

En répétant l'expérience avec addition de gypse, la production de sulfures fut abondante. Le gypse et le tartre seuls ne donnent cependant aucune trace de sulfure à la basse température nécessaire pour convertir les tartrates en carbonates.

Les sulfures se forment en plus grande quantité pendant l'ignition lorsque la crème de tartre renferme du soufre libre; de tels sulfures ne peuvent être convertis en sulfates sans altérer les résultats de l'analyse; il est donc nécessaire d'éloigner tout le soufre libre avant de commencer l'analyse.

Lorsque la crème de tartre contient une matière organique azotée, il se forme, pendant l'ignition, des cyanures en même temps que des sulfures; l'acide cyanhydrique peut être éliminé avant le titrage, en évaporant la solution sulfurique des cendres jusqu'à ce que toute odeur ait disparu.

La méthode que nous venons de décrire ne donne pas, comme nous l'avons déjà dit, les proportions respectives de tartrate acide et de tartrate neutre avec une grande exactitude en présence des carbonates; mais elle donne avec une approximation suffisante la quantité totale d'acide tartrique contenue dans l'échantillon analysé. La totalité de l'acide tartrique est aussi obtenue d'une manière approchée dans le cas où il y a de l'acide tartrique libre dans les liqueurs, pourvu que le résultat final indique qu'il y a l'acide tartrique engagé à l'état de tartrates neutres. Lorsque, en employant cette méthode, l'acidité de la substance non calcinée est trouvée plus grande que le pouvoir neutralisant de la cendre, la méthode doit être abandonnée, et l'on doit se servir de la méthode D.

Dans la méthode D, la crème de tartre, débarrassée préalablement des carbonates par une ébullition de quelques minutes avec l'acide chlorhydrique, est exactement neutralisée avec de la soude, le tout versé dans une capsule de platine, évaporé et brûlé : on évalue alors le pou-

voir neutralisant de la cendre, comme dans la méthode C. Cette méthode est la seule qui donne des résultats exacts lorsque la substance examinée contient beaucoup d'acide tartrique libre; les résultats quelle fournit ne sont pas non plus viciés par la présence d'acides inorganiques libres, si les sels de ces acides ne sont pas altérés par l'ignition en présence de matières organiques.

Les résultats des méthodes C et D ne sont pas sensiblement affectés par la présence du sable dans la crème de tartre, ni par la présence de l'argile. Ainsi le bitartrate pur étant additionné de 10 pour 100 de terre de pipe et brûlé à la température à laquelle se font ordinairement ces sortes de combustions, on obtient 99.44 pour 100 de l'acide tartrique présent. Les résultats de ces méthodes sont considérablement modifiés par la présence de certains silicates, comme nous le verrons bientôt.

Au lieu des déterminations alcalimétriques des méthodes C et D, on peut déterminer l'acide carbonique dans la crème de tartre brûlée, sans avoir été préalablement neutralisée, ou bien dans la crème de tartre brûlée après avoir été neutralisée. Les déterminations peuvent être effectuées rapidement, avec une exactitude suffisante, à l'aide de l'appareil bien connu de Scheibler. La crème de tartre neutralisée ou non, selon qu'on suit la méthode C ou la méthode D, est brûlée à une basse température dans une capsule de platine, la cendre noire obtenue est mouillée avec de l'eau, réduite en une pâte homogène dans un mortier d'agate, et introduite au moyen de l'eau dans le flacon générateur de l'appareil. La quantité d'eau employée doit être exactement de 5 centimètres cubes. L'eau peut être versée très-commodément, à l'aide d'une pipette, et si l'on n'use dans chaque lavage que 1 centimètre cube, la quantité indiquée sera suffisante. On ajoute à l'acide chlorydrique employé (10 centimètres cubes d'une densité de 1.12) un peu de bichlorure de mercure, afin d'empêcher le dégagement d'hydrogène sulfuré. On achève l'opération comme il est indiqué dans le Mémoire de Scheibler; mais le contenu du flacon générateur devra être agité pendant trois minutes dans chaque cas afin d'obtenir des résultats comparables. On enveloppera le flacon générateur dans un papier et l'on placera un écran entre l'opérateur et l'appareil pendant l'agitation, afin d'éviter une augmentation de température qui affecterait le résultat.

Le volume de gaz obtenu doit être augmenté de 7 pour 100 pour tenir compte de la proportion de gaz retenue par le liquide du flacon générateur; cette quantité étant proportionnelle à la quantité de gaz dégagée et non une quantité constante comme l'indique Scheibler (1). Pour déduire l'acide tartrique du volume de gaz carbonique obtenu, on fait la correction relative à la pression : on calcule le carbonate de chaux correspondant et l'on consulte ensuite les tables de Scheibler.

Si l'on a opéré sur du tartrate neutre par la méthode D, le poids d'acide tartrique est égal à une fois et demie le poids du carbonate calcium; si l'on a opéré sur du tartrate acide, le poids de l'acide tartrique est égal à trois fois le poids du carbonate de chaux; si l'on a opéré par la méthode D, on détermine un poids d'acide tartrique égal à une fois et demie le poids du carbonate de chaux, et l'on soustrait de cette quantité l'acide tartrique correspondant à l'acidité primitive de l'échantillon : la différence sera l'acide tartrique existant à l'état de tartrate neutre. La quantité maximum de crème de tartre qu'on doit employer pour ces expériences est 2 grammes, si on ne neutralise point préalablement avec la soude, et de 1 gramme si on neutralise.

Les expériences suivantes effectuées sur du bitartrate de potasse pur pour apprécier l'exactitude de la méthode, montrent le degré d'approximation que l'on peut obtenir.

Quantité de bitartrate employée.	Acide tartrique trouvé.
0gr.5	100.85 pour 100.
1gr.0	99.72 —
1gr.5	99.93 —
2gr.0	99.79 —
2gr.0	99.30 —
2gr.0	99.24 —

(1) *Chemical News*, t. XXXI, p. 253.

Un mélange de 1.5 gramme de bitartrate et de 5 grammes de sulfate de calcium additionné d'une petite quantité de gélatine nous donna 100.66 de l'acide tartrique contenu dans le bitartrate : un peu d'hydrogène sulfuré s'étant dégagé par l'analyse. Cette même expérience répétée avec addition de bichlorure de mercure dans l'acide chlorhydrique donna 99.75 pour 100 : aucune quantité d'hydrogène sulfuré ne s'étant cette fois dégagée. 1 gramme de tartrate de calcium, avec 6 grammes de sulfate de calcium, donnèrent 99.72 pour 100 d'acide tartrique.

De même que dans la méthode alcalimétrique, on n'a a craindre aucune erreur, par suite de la présence des carbonates et des sulfates, si l'on prend les précautions que nous avons indiquées. La présence du sable abaisse un peu les résultats. L'argile a encore plus d'influence que le sable : ainsi de la crème de tartre pure brûlée avec 10 pour 100 de sable ne fournit que 98.53 et 98.43 pour 100 de l'acide tartrique présent. Avec 10 pour 100 de terre de pipe, le rendement en acide tartrique n'est que 95. 15 pour 100.

Nous allons maintenant nous occuper de la détermination de l'acide tartrique dans les lies. Cette détermination a été jusqu'à présent effectuée par des méthodes indirectes. Les mêmes que celles employées pour analyser les crèmes de tartre. Une étude approfondie de la valeur de ces méthodes, appliquées à l'analyse des lies, nous a convaincu que l'on n'arrive pas par ces moyens à doser exactement l'acide tartrique présent. Avant de décrire la méthode directe par laquelle nous espérons qu'on pourra obtenir des résultats plus approchés, nous allons indiquer les causes qui empêchent d'arriver à des résultats exacts par les méthodes indirectes.

En supposant qu'il soit possible de déterminer exactement la totalité des acides existant dans un échantillon de lies, on resterait encore dans l'incertitude sur la nature de tous ces acides : puisque c'est un fait bien connu, qu'outre l'acide tartrique, il existe dans le vin d'autres acides organiques et que d'ailleurs les lies sont des substances qui se modifient très-rapidement par la putréfaction. Dans le cas d'une crème de tartre parfaitement cristalline, il n'y a pas lieu d'être incertain sur la nature des acides organiques; par suite, on peut employer les méthodes d'analyses indirectes précédemment indiquées. Quant aux lies, nous ne croyons pas qu'il soit possible de déterminer avec exactitude la quantité totale des acides organiques qu'elles contiennent.

Dans chacune des méthodes précédemment décrites, à l'exception de la méthode D, il est indispensable de déterminer séparément la proportion d'acide tartrique correspondant au tartrate acide, et la proportion d'acide tartrique correspondant au tartrate neutre. Si l'on se base pour déterminer l'acide du bitartrate sur la proportion de chloro-platinate de potasse que l'échantillon a fourni, on court risque d'obtenir un résultat trop élevé, puisque l'on suppose que toute la potasse ne forme que du bitartrate. En admettant qu'il n'y ait pas dans les lies d'autres sels organiques que les tartrates, encore est-il évident que les lies plâtrées doivent contenir une petite quantité de sulfate de potasse. D'autre part, ces lies contiennent une proportion considérable de carbonates; il est donc inévitable qu'elles contiennent du tartrate neutre de potasse, aussi bien que du tartrate acide. Si l'on détermine la proportion du bitartrate d'après l'acidité des lies, les résultats sont encore moins exacts.

Lorsqu'on fait bouillir des lies avec de l'eau et qu'on neutralise avec la liqueur alcaline, l'acidité trouvée est naturellement au-dessous de l'acidité réelle, lorsque la liqueur contenait des carbonates : dans quelques lies, en effet, les carbonates sont plus que suffisants pour neutraliser l'acidité totale. Cette erreur peut être en majeure partie évitée en traitant à froid les lies finement pulvérisées avec un léger excès de la liqueur alcaline titrée, en agitant le tout pendant quelques minutes et neutralisant ensuite avec précaution à l'aide de la liqueur titrée acide. De cette manière on annule l'effet des carbonates insolubles; les carbonates solubles peuvent seuls modifier l'acidité. Les résultats ne sont cependant pas bien exacts : la matière organique, les silicates, les phosphates des lies s'emparent d'une certaine quantité d'alcali, surtout lorsqu'on chauffe; il faut donc éviter cette cause d'erreur. L'addition de l'alcali caustique détermine sans doute la production d'un certain nombre de sels basiques qui n'existaient pas primitivement; l'emploi de la liqueur titrée acide est dans ce cas indispensable, afin d'éviter la formation de ces sels basiques et d'obtenir une réaction normale.

Si l'on décante la liqueur après une telle détermination, on trouve au fond du flacon des carbonates insolubles, sous forme de petites parcelles blanches, qui font effervescence avec l'acide.

Pour tenir compte, dans les résultats obtenus, de l'influence des carbonates dans la détermination de l'acidité, on dose l'acide carbonique existant dans les lies, et l'on ajoute leur valeur en acide organique à l'acidité trouvée après ébullition avec l'eau ou avec la solution titrée acide. On obtient cependant encore ainsi des résultats plus élevés que par la méthode précédente. On détermine commodément l'acide carbonique des lies en mettant dans un ballon 8 ou 10 grammes de ces substances avec un petit tube rempli d'acide chlorhydrique, qu'on renverse au moment voulu. On porte le contenu du flacon à l'ébullition et, à l'aide d'un aspirateur, on fait passer le gaz dans des tubes contenant de l'eau de baryte. On recueille le carbonate de baryte sur un filtre, en évitant, autant que possible, l'action de l'air, et on lave avec de l'eau jusqu'à ce que le liquide clair qui passe n'affecte plus le papier de curcuma. On traite alors le filtre et le précipité avec la liqueur acide titrée, et l'on dose avec la liqueur alcaline l'excès d'acide ajouté. On obtient ainsi la valeur des carbonates en fonction de l'alcali. Il est bon de faire une semblable expérience avec un échantillon de calcaire cristallisé contenant à peu près la même proportion d'acide carbonique que l'échantillon de lies sur lequel on a opéré; on voit ainsi de combien le résultat expérimental s'écarte du résultat théorique, et l'on peut corriger les résultats obtenus dans l'analyse des lies. Les éléments de cette méthode m'ont été suggérés par mon ami le docteur Flight.

Une grande difficulté dans la détermination de l'acidité des lies est due à ce fait que ces substances, préalablement neutralisées, deviennent nettement acides lorsqu'on les fait bouillir pendant quelques minutes. Si on neutralise cette nouvelle acidité avec l'alcali et que l'on fasse bouillir une seconde fois, la liqueur devient encore acide, mais un peu moins cependant que la première fois. En continuant à neutraliser jusqu'à ce que l'ébullition de la liqueur ne produise plus d'acidité, on obtient évidemment un résultat plus haut que si on avait arrêté l'expérience après une ou deux ébullitions seulement. Cette production d'acidité, sous l'influence de l'ébullition, ne s'observe point dans l'analyse de la crème de tartre; elle n'est certainement pas due à l'insolubilité du bitartrate présent. Le phénomène serait commodément expliqué par la présence de l'acide ditartrique; mais cette hypothèse n'est pas admissible. Nous pensons que ce phénomène est dû, en partie du moins, à la décomposition des phosphates présents. En effet, un précipité de phosphate d'alumine ou de fer, mis en suspension dans l'eau et rendu parfaitement neutre au papier de tournesol par une légère addition d'alcool caustique, devient très-nettement acide par l'ébullition. Si l'on met du gypse dans la liqueur, l'acidification est beaucoup plus intense; la solution neutralisée devient de nouveau acide par une nouvelle ébullition; le phénomène se produit tout aussi bien lorsque le bitartrate est ajouté à la liqueur.

Or, les lies contiennent certainement des phosphates de fer et d'alumine et des sels de chaux; nous avons donc raison de penser que c'est à ces substances que l'acidification est due, en partie au moins. La matière organique peut également n'être pas sans influence dans ce phénomène; mais nous ne savons rien de positif à ce sujet.

Nous avons, jusqu'à présent, décrit quatre méthodes à l'aide desquelles on peut déterminer la proportion de l'acide tartrique existant dans les lies sous forme de tartrate acide.

Nous avons comparé ces diverses méthodes en les appliquant à la détermination de la quantité d'acide tartrique existant à l'état de bitartrate dans 3 échantillons de lies différentes.

Le tableau suivant indique la divergence des résultats qu'elles nous ont fournis. (Voir le tableau ci-après, p. 592.)

La quantité d'acide tartrique existant à l'état de bitartrate ne peut excéder celle calculée d'après la potasse trouvée; elle doit même, comme nous l'avons déjà prouvé, être inférieure à cette quantité. L'acide tartrique, calculé d'après l'acidité des lies, est toujours supérieur à l'acide tartrique correspondant à la potasse trouvée, sauf les cas où l'on ne tient pas compte de la neutralisation effectuée par les carbonates.

Les résultats calculés d'après l'acidité sont encore plus élevés si on fait bouillir plusieurs

fois : ainsi, pour l'échantillon n° 2, il a suffi de cinq ébullitions pour augmenter la proportion d'acide trouvée dans la proportion de 6.18 à 7 28 pour 100. Avec l'échantillon n° 3, l'augmentation, sous la même influence, n'a été que de 4.59 à 6.28 pour 100. Si l'on avait tenu compte encore de l'influence des carbonates, comme on l'a fait pour la quatrième ligne de ce tableau, les résultats auraient encore été plus élevés. La présence d'une certaine quantité d'acide libre dans les lies expliquerait naturellement qu'on trouve des résultats plus élevés en calculant la quantité totale d'acide d'après l'acidité que d'après la quantité de potasse contenue dans l'échantillon. Le jus de raisin contient, suivant Dupré, des quantités notables d'acide malique libre et aussi un peu d'acide tartrique libre; d'après le même auteur, les vins contiennent aussi de l'acide libre.

MÉTHODES	I LIES ESPAGNOLES	II LIES ESPAGNOLES	III LIES FRANÇAISES
Calculé d'après la potasse présente	7.20	6.76	5.95
Après deux ébullitions avec l'eau	4.00	6.18	4.59
En traitant à froid par un excès d'alcali	4.75	7.88	6.69
En faisant bouillir avec l'acide chlorhydrique et en tenant compte, d'après une détermination d'acide carbonique, de l'influence neutralisante des carbonates présents	8.83	8.57	8.18

On épuisa des lies d'Espagne rouges et blanches et une lie italienne par l'alcool rectifié; les solutions traitées avec de l'eau devinrent troubles; on les évapora au bain-marie, et elles laissèrent l'une et l'autre une petite quantité de matière grasse verdâtre et une petite quantité d'un acide sirupeux. On détermina pour la lie n° 1 du tableau précédent, en la traitant par l'alcool, la proportion d'acide libre qu'elle pouvait contenir; on trouva qu'elle n'équivalait qu'à 0.30 pour 100 d'acide tartrique. Cette quantité est tout à fait insuffisante pour rendre compte de la différence entre les chiffres trouvés d'après l'acidité de la lie, et les nombres calculés d'après la quantité de potasse présente. Comme toutes les matières des lies ont été formées et précipitées au sein d'une solution acide, il semble naturel que beaucoup de ces matières possèdent dans une certaine mesure la propriété de neutraliser l'alcali caustique, et que, par suite, l'acidité des lies puisse être toujours supérieure à celle qui serait due uniquement à la quantité réelle du bitartrate présent.

Comme appendice à toutes ces remarques sur l'acidité des lies, nous ajouterons que certaines lies paraissent augmenter d'acidité en vieillissant. M. Grosjean ayant observé une augmentation d'acidité notable dans une lie grecque qu'il avait analysée quatorze mois auparavant, cela le porta à analyser de nouveau plusieurs autres lies que nous gardions déjà depuis assez longtemps dans notre laboratoire. Sur 11 lies conservées depuis plus d'un an à l'état de poudre, 9 avaient augmenté d'acidité, 1 était devenue moins acide, 1 autre n'avait point changé. Pour les 9 lies qui étaient devenues plus acides, l'augmentation d'acidité était supérieure aux limites d'erreurs de l'expérience, et dans 2 cas l'augmentation d'acidité était de 1 à 2 pour 100 de l'acide tartrique. Les lies qu'on garde longtemps en poudre s'agglutinent souvent : ce phénomène est probablement dû au développement de champignons au sein de leur masse.

Patterson (1) a émis l'opinion que dans des solutions alcalines l'acide tartrique se dédouble graduellement en acides plus simples, d'un pouvoir neutralisant plus considérable; un tel dédoublement expliquerait admirablement l'augmentation de l'acidité des lies déjà mentionnées.

Des solutions de bitartrate de potasse et de sel de Seignette, additionnées ou non de gypse,

(1) *Chemical News*, t. XXV, p. 149.

furent abandonnées à elles-mêmes pour voir quelle influence exercerait sur leur composition le développement de champignons dans leur masse. Une goutte d'acide phosphorique ayant été ajoutée à chaque solution, de nombreuses moisissures s'y développèrent en quelques jours. Les solutions de bitartrate commencèrent à diminuer d'acidité; au bout de six mois elles étaient devenues complétement neutres, et même lorsqu'on les faisait bouillir elles donnaient une réaction légèrement alcaline. La solution qui contient du gypse change un peu plus rapidement que celle qui n'en contient pas. Les solutions de sel de Seignette ne deviennent légèrement alcalines que très-lentement; mais cette alcalinité ne parut pas augmenter : il semble, en effet, que la présence de l'alcali arrête l'action du champignon. Il résulte de là que dans les matières où se sont développées les moisissures, on doit constater une diminution plutôt qu'une augmentation d'acidité.

Si l'acidité des lies est supérieure à celle qui correspond à la quantité de tartrate acide et d'acide libre qu'elles contiennent, il est évident que les méthodes *C* et D doivent donner des résultats trop élevés. Ces méthodes donnent encore des résultats erronés et trop élevés, en raison de la présence des silicates dans les lies.

La falsification d'une petite quantité de lies avec des fragments de terre d'Espagne nous porta à déterminer l'influence de cette substance dans la méthode d'analyse *C*, adoptée jusqu'ici. La terre d'Espagne, comme nous l'avons déjà dit, est un silicate d'alumine, de fer et de magnésie. Bouillie avec l'acide sulfurique étendu, employé dans nos déterminations alcalimétriques, la terre d'Espagne est suffisamment décomposée pour neutraliser partiellement l'acide; si on la chauffe à une basse chaleur rouge, elle devient capable de neutraliser une plus grande partie de ce même acide dilué. Portée à l'ébullition avec une solution de bitartrate de potasse, elle n'est attaquée que *très-peu*, et, par suite, l'acidité du bitartrate ne se trouve que *très-peu* diminuée. Si, cependant, le bitartrate est chauffé avec la terre d'Espagne, même pendant un temps très-court, et à la basse température suffisante pour détruire le tartrate, les bases de la terre d'Espagne deviennent très-solubles, et lorsqu'on fait bouillir le résidu avec la solution acide, il se produit une neutralisation d'acide beaucoup plus grande que lorsque la terre d'Espagne n'a pas été calcinée ainsi avec le bitartrate. Il suit de là que la proportion d'acide tartrique trouvée par les méthodes *C* et *D*, en présence de la terre d'Espagne, est beaucoup trop élevée. On peut parer à cette cause d'erreur en faisant bouillir la matière avec une grande proportion d'acide chlorhydrique; mais ce moyen n'est pas suffisant pour éliminer complétement l'influence que la terre d'Espagne exerce sur les résultats.

Les analyses suivantes de plusieurs mélanges de 2 grammes de crème de tartre raffinée avec 1 gramme de terre d'Espagne mettent tous ces faits en évidence.

La terre d'Espagne n° 1 était sableuse. La terre d'Espagne n° 2 était beaucoup plus pure, contenait moins de sable et avait une plus grande influence sur les résultats de l'analyse. Les nombres des tableaux suivants indiquent la quantité pour 100 d'acide tartrique contenue dans les 3 grammes de substance sur laquelle on expérimentait :

En présence de la terre d'Espagne n° 1.

	ACIDE TARTRIQUE RÉELLEMENT PRÉSENT	ACIDE TARTRIQUE TROUVÉ	
		ACIDITÉ PAR ÉBULLITION AVEC L'EAU; CENDRES TRAITÉES AVEC 20 CENTIMÈTRES CUBES DE HCl	ACIDITÉ PAR ÉBULLITION AVEC 20 CENTIMÈTRES CUBES DE HCl; CENDRES TRAITÉES AVEC 20 CENTIMÈTRES CUBES DE HCl
Comme tartrate acide.....	53.27	52.87	48.88
Comme tartrate neutre.....	Rien.	4.32	6.32
ACIDE TARTRIQUE TOTAL.....	53.27	57.19	55.20

En présence de la terre d'Espagne n° 2.

	ACIDE TARTRIQUE RÉELLEMENT PRÉSENT	ACIDE TARTRIQUE TROUVÉ	
		ACIDITÉ PAR ÉBULLITION AVEC L'EAU; CENDRES TRAITÉES AVEC 20 CENTIMÈTRES CUBES DE HCl	ACIDITÉ PAR ÉBULLITION AVEC 20 CENTIMÈTRES CUBES DE HCl; CENDRES TRAITÉES AVEC 20 CENTIMÈTRES CUBES DE HCl
Comme tartrate acide.....	50.88	48.55	45.21
Comme tartrate neutre.....	1.32	10.14	11.80
ACIDE TARTRIQUE TOTAL.....	52.20	58.69	57.01

Ainsi donc, avec la terre d'Espagne n° 1 on trouva une quantité d'acide tartrique égale à 103.6 pour 100 de l'acide tartrique réellement présent, et, avec la terre d'Espagne n° 2, 109.2 pour 100, bien que l'on eût employé beaucoup d'acide chlorhydrique pour déterminer l'acidité en vue d'éliminer l'influence que la terre d'Espagne exerce sur les résultats.

Dans une autre expérience avec la terre d'Espagne n° 2, dans laquelle l'analyse avait été effectuée sur un mélange de 1 gramme de terre et d'une quantité de tartrate neutre de chaux équivalente à 2 grammes de bitartrate, on obtint une quantité d'acide tartrique égale à 107.4 pour 100 de l'acide tartrique réellement présent.

Les erreurs introduites par la présence de la terre d'Espagne ne peuvent pas être évitées en faisant une détermination de l'acide carbonique, au lieu de suivre purement et simplement la méthode alcalimétrique.

En effet, 1 gramme de bitartrate et 0gr.75 de la terre d'Espagne n° 2, brûlée à la basse température ordinairement employée dans ces combustions, donnèrent dans l'appareil de Scheibler une quantité d'acide carbonique équivalente à 65.1 pour 100 seulement de l'acide tartrique réellement présent.

Dans une expérience identique, on trouva 64.5 pour 100. 1 gramme de tartrate de chaux avec 0gr.5 de terre d'Espagne donnèrent 93.3 pour 100.

L'erreur est ainsi de sens contraire à celle qui se produit dans la méthode alcalimétrique. Cela provient de ce que le silicate, lorsqu'il est chauffé avec des carbonates de potasse ou de chaux, élimine une certaine quantité de l'acide carbonique de ces carbonates, et devient en outre plus apte à abandonner ses bases aux acides; la quantité de base capable de produire la neutralisation est ainsi augmentée et la proportion d'acide carbonique diminuée. Nous voyons donc que les méthodes alcalimétriques C et D donnent des résultats trop élevés, par suite de la présence dans les lies d'une matière acidifiante autre que le bitartrate et par suite de la présence de silicates décomposables; tandis que les nombres calculés d'après la quantité d'acide carbonique sont trop bas, à cause de la décomposition des carbonates par les silicates.

Le tableau suivant montre les résultats obtenus lorsque ces deux méthodes sont appliquées à l'analyse des mêmes lies et des mêmes crèmes de tartre. L'acide tartrique total a été déterminé dans tous les cas par la méthode D. (Voir le tableau ci-après, p. 595.)

Nous avons vu que la méthode alcalimétrique et celle qui repose sur la détermination d'acide carbonique donnent des résultats parfaitement concordants lorsqu'il s'agit de tartrate pur.

Dans ce tableau, nous voyons que, avec des crèmes de tartre de bonne qualité, les résultats sont à peu près concordants; qu'ils le sont moins avec le tartre brut et qu'ils sont très-divergents avec les lies. La méthode de l'acide carbonique donne les résultats les plus bas.

Les résultats fournis par les méthodes de l'acide carbonique peuvent être élevés, si l'on traite avec du carbonate d'ammoniaque la cendre noire obtenue par ignition du tartrate et

qu'on la brûle de nouveau avant de déterminer l'acide carbonique. Ainsi, les lies n° 1 donnent 29 pour 100 d'acide tartrique par ce procédé, et les lies n° 5, 24.1 pour 100. Ce traitement est certainement avantageux, parce qu'il convertit les cyanures en carbonates et qu'il carbonate la chaux caustique, s'il s'en trouve à cet état dans les lies, ce qui est peu probable. D'un autre côté, le traitement avec le carbonate d'ammoniaque convertit aussi les sulfures en carbonates; il produit en partie le même effet sur le sulfate de chaux, à moins qu'une grande quantité de carbonate alcalin ne soit présents; on introduit ainsi une erreur notable qui élèvera les résultats de la méthode carbonique. C'est un fait bien connu, qu'une solution de carbonate d'ammoniaque convertit le sulfate de chaux en carbonate de chaux et en sulfate d'ammoniaque. Lorsque la masse est desséchée et brûlée, la réaction inverse n'est pas complète et il se volatilise du sulfate d'ammoniaque.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
	LIES ROUGES ITALIENNES	LIES ROUGES ITALIENNES	LIES ROUGES ESPAGNOLES	LIES JAUNES ESPAGNOLES	LIES JAUNES ESPAGNOLES	TARTRE BRUT	CRÈME DE TARTRE
Méthode alcalimétrique.							
Comme tartrate acide.....	26.3	20.7	4.5	7.9	9.6	34.8	73.9
Comme tartrate neutre.....	7.1	5.6	18.9	18.1	17.7	14.5	2.1
ACIDE TARTRIQUE TOTAL.....	34.4	26.3	23.4	26.0	27.3	49.3	76.0
Méthode de l'acide carbonique.							
Acide tartrique total.....	27.1	19.7	19.9	22.8	23.2	46.1	75.1

1 gramme de tartrate de calcium, mélangé avec 5 grammes de gypse, fut brûlé à la basse température ordinairement employée; la cendre obtenue fut traitée par le carbonate d'ammoniaque et brûlée de nouveau; on trouva une quantité d'acide carbonique qui équivalait à une proportion d'acide tartrique égale à 107.10 pour 100 de l'acide tartrique employé. Une expérience identique donna 106.8 pour 100. 1 gramme $^1/_2$ de bitartrate de potasse et 5 grammes de gypse furent traités comme dans l'expérience précédente; la quantité d'acide carbonique trouvé correspondait à 99.76 pour 100 de l'acide tartrique employé.

Cependant 5 grammes de bitartrate, mélangés avec 5 grammes de tartrate et 5 grammes de sulfate de chaux, traités comme dans les expériences précédentes, donnèrent une quantité d'acide carbonique qui correspondait à une proportion d'acide tartrique égale à 107.83 pour 100 de l'acide tartrique employé; ce chiffre très-élevé est dû à ce qu'il y avait dans les cendres une quantité de carbonate alcalin moindre que dans les expériences précédentes.

Après avoir ainsi étudié les résultats fournis dans l'analyse des lies par les méthodes indirectes et les erreurs auxquelles elles peuvent donner lieu, nous allons nous occuper des méthodes directes à l'aide desquelles on peut déterminer l'acide tartrique présent. En cherchant une méthode directe d'analyse, nous nous proposions d'obtenir l'acide sous forme de bitartrate de potasse, qui est le sel le plus caractéristique de l'acide tartrique. Nous essayâmes d'abord de décomposer les lies en les faisant bouillir avec du carbonate de potasse.

Par ce moyen, le tartrate et le sulfate de chaux furent décomposés et la totalité de l'acide tartrique passa en solution, tandis que la chaux, sauf une trace, resta dans le résidu des lies. Nous lavâmes ce résidu sur un *filtre pneumatique*, nous neutralisâmes les liqueurs filtrées à l'aide de l'acide chlorhydrique, et nous les réduisîmes, au bain-marie, à un petit volume; enfin nous précipitâmes l'acide tartrique à l'état de bitartrate par addition d'acide citrique.

Cette méthode présente ce désavantage, qu'une grande quantité de matières colorantes et

d'autres matières étrangères sont dissoutes et enlevées aux lies pendant la digestion avec le carbonate de potasse. Or, ces matières se précipitant lorsqu'on neutralise la solution, le bitartrate s'en trouve souillé et il devient très-difficile de l'obtenir dans un état de pureté satisfaisant.

Nous pensons que le procédé du carbonate de potasse peut être perfectionné et donner de bons résultats ; mais la méthode que nous avons finalement adoptée étant d'un emploi plus facile, nous trouvons inutile de donner plus de détails sur celle que nous venons d'exposer.

Notre seconde méthode consiste à épuiser les lies par l'acide chlorhydrique. Par ce moyen, on obtient des solutions beaucoup plus pures qu'avec le carbonate de potasse. Si les lies sont riches en bitartrate, il faut employer de l'acide chlorhydrique concentré ; car il est avantageux de dissoudre le sel dans le plus petit volume de liquide possible. La difficulté de laver complétement les résidus imprégnés de bitartrate est beaucoup plus grande que lorsqu'il s'agit d'un résidu imprégné de tartrate neutre. Lorsqu'on a obtenu la solution chlorhydrique, on ne peut pas y déterminer immédiatement l'acide tartrique sous forme de bitartrate ; il faut d'abord éliminer la chaux qu'elle contient à l'aide du carbonate ou de l'oxalate de potasse. Bien que le bitartrate finalement obtenu soit très-blanc et très-pur, la méthode n'est pas absolument satisfaisante.

Le procédé que nous adoptâmes finalement consiste à décomposer les lies par l'oxalate neutre de potasse. Voici les détails de l'opération : On fait une analyse préliminaire par la méthode alcalimétrique C, afin de se rendre compte de la nature des lies et de pouvoir calculer approximativement la proportion d'oxalate de potasse exigée pour décomposer les sels de chaux. Dans ce calcul, on suppose que tous les tartrates trouvés sont du tartrate de chaux. Si l'on a affaire à des lies espagnoles, ou si la minime proportion de tartrate acide indique qu'il y a eu plâtrage, on admet qu'elles contiennent 13 pour 100 de gypse (1). On doit d'ailleurs employer une quantité d'acide oxalique un peu supérieure à celle nécessaire pour la décomposition des sels de chaux. On prépare l'oxalate de potasse en dissolvant dans l'eau chaude 40 grammes d'acide oxalique cristallisé et en neutralisant ensuite avec le carbonate de potasse. On étend d'eau jusqu'à obtenir un volume de 280 centimètres cubes. 7 centimètres cubes équivalent donc à 1 gramme d'acide oxalique. On prend une quantité de lie telle qu'elle contienne de 2 à $2^{gr}.5$ d'acide tartrique. L'échantillon de lie est mis dans un petit récipient couvert, on additionne d'eau et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'il soit parfaitement ramolli. On ajoute alors le volume d'oxalate de potasse suffisant pour décomposer le sel de chaux et l'on continue à chauffer en agitant pendant un quart d'heure. La solution, excepté dans des cas très-rares, devient fortement acide ; on la neutralise soigneusement avec une solution de potasse caustique. Si la lie ou la crème de tartre sur laquelle on opère contient du bitartrate cristallin, il faut pulvériser la matière très-finement avant l'anayse, sinon la neutralisation est très-difficile à obtenir ; le bitartrate étant très-peu soluble dans une solution contenant des sels de potasse. Après avoir chauffé pendant un temps peu considérable, on filtre le tout ; le volume du liquide ne doit pas à ce moment être supérieur à 40 centimètres cubes. On se sert d'un tout petit *filtre pneumatique*. Le liquide filtré, et les lavages réduits par concentration à un petit volume, si c'est nécessaire, au bain-marie, sont versés dans un petit récipient d'une capacité égale à 50 centimètres cubes. On ajoute alors une quantité d'acide citrique égale environ à deux fois la quantité nécessaire pour précipiter l'acide tartrique ; l'acide citrique est ajouté à l'état de solution concentrée ou en cristaux ; on agite jusqu'à ce que la précipitation soit complète. Après un repos de douze heures, on recueille le précipité de bitartrate sur un petit filtre, on lavera deux fois avec une solution de chlorure de potassium à 5 pour 100, puis avec de l'alcool à 50 pour 100, et, finalement, avec de l'alcool concentré jusqu'à ce que les lavages soient sans action sur la teinture de tournesol. Les lavages se font très-commodément avec un filtre pneumatique. Le filtre et le précipité sont alors placés dans un verre de Bohême et l'on détermine la proportion de bitartrate

(1) Cette proportion correspond à la plus grande quantité de gypse que nous ayons rencontrée dans les lies espagnoles.

présent à l'aide de la solution alcaline titrée. L'opération que nous venons de décrire dure un jour un quart.

Si l'on traite une solution concentrée d'oxalate neutre de potasse avec un excès d'acide, on détermine un précipité cristallin d'oxalate acide de potassium. Cette précipitation n'a pas lieu dans des solutions étendues ou en présence d'une quantité suffisante de citrate ou d'acétate de potasse. Des expériences d'essai montrent qu'aucune précipitation analogue ne se manifeste dans la méthode que nous venons de décrire ; toutefois, il est bon d'éviter l'emploi d'un grand excès d'oxalate de potasse.

Si l'on analyse par cette méthode une crème de tartre de bonne qualité, il n'est pas nécessaire de séparer le tartrate neutre du résidu. Mais, après digestion avec l'oxalate de potasse et après neutralisation par la potasse, il faut ajouter de l'acide citrique à la solution froide. Le précipité de bitartrate contient dans ce cas une petite quantité de matières organiques, du sable et de l'oxalate de chaux ; mais ces matières n'apportent aucun trouble dans la détermination alcalimétrique. Des expériences d'essai furent faites avec du bitartrate pur ou avec du tartrate de calcium. Jamais on ne retrouva la quantité totale d'acide tartrique pris ; cela tient principalement à la légère solubilité du bitartrate de potasse finalement obtenu.

Il est donc nécessaire de précipiter toujours le bitartrate d'une même quantité de liquide et de laver toujours de la même manière, afin de pouvoir corriger les résultats d'après les données fournies par des expériences d'essai. La correction à faire doit être déterminée par chaque analyste ; nous n'avons donc aucun détail à donner sur ce point. Pour nous, nous avons l'habitude d'augmenter la quantité d'acide tartrique trouvé dans l'analyse des lies de 0gr.07, avant de déterminer la proportion pour 100 d'acide tartrique contenu dans l'échantillon. Si la quantité de lies employée est celle que nous avons indiquée plus haut, cette correction représentera environ 3 pour 100 de l'acide tartrique trouvé. Nous indiquons ci-après quelques expériences d'essai que nous avons faites. Nous faisons connaître la proportion d'acide tartrique obtenue dans chaque cas. D'après la divergence de ces résultats et des résultats théoriques fournis par le calcul, on déduit la correction à faire :

I. — 4 grammes de tartrate de calcium furent décomposés avec l'oxalate de potasse ; la solution (20 centimètres cubes) fut précipitée avec l'acide acétique. On recueillit 98.21 pour 100 de l'acide tartrique présent.

II. — 2 grammes de tartrate de chaux, mélangés avec 1gr.1 de bitartrate de potassium, furent décomposés avec l'oxalate de potasse ; la solution neutralisée (50 centimètres cubes) fut précipitée avec 2 grammes d'acide citrique. On recueillit 97.69 pour 100 de l'acide tartrique présent.

III. — 2 grammes de tartrate de chaux, 1 gramme de bitartrate, 0.5 grammes d'alun de potasse, 0.05 grammes d'acide phosphorique anhydre furent traités comme dans l'expérience II ; on recueillit 97.10 pour 100 de l'acide tartrique présent.

IV. — 3 grammes de bitartrate, 1 gramme de gypse furent traités comme dans l'expérience II. On recueilit 97.61 pour 100 de l'acide tartrique présent.

V. — 3 grammes de bitartrate, 1 gramme de gypse, 1 gramme de terre d'Espagne furent traités comme dans l'expérience II ; on recueillit 97.44 pour 100 de l'acide tartrique présent

Dans le but de comparer les résultats de l'analyse des lies et des crèmes de tartre par cette méthode, avec les résultats fournis par les méthodes indirectes *alcalimétrique* et *carbonique*, nous reproduirons dans le tableau suivant la liste des analyses déjà données. Les nombres de ce tableau représentent la proportion pour 100 d'acide tartrique total trouvé dans chaque méthode. (Voir le tableau ci-après, p. 598.)

Nous avons donné les raisons qui nous faisaient supposer que la méthode alcalimétrique donnait des résultats trop élevés, et la méthode par l'acide carbonique des résultats trop bas. Le tableau précédent nous montre que les résultats obtenus par la méthode directe tiennent le milieu entre les résultats des deux autres méthodes. Dans le cas de la crème de tartre de

bonne qualité n° VIII, il n'y a aucune différence importante entre les résultats des trois méthodes; avec le tartre brut la différence devient considérable; avec les lies l'écart est encore plus grand. Les résultats alcalimétriques sont ceux qui s'éloignent le plus de la vérité, parce que la méthode alcalimétrique entraîne deux sources d'erreurs. Ces résultats, cependant, sont fréquemment plus bas que les résultats obtenus par des chimistes employant la méthode *A*. Ainsi, ils avaient trouvé pour les lies IV 27.0 pour 100, pour le tartre brut VI 51.97 pour 100, et pour la crème de tartre VII 72.25 pour 100. Nous espérons que la publication des résultats de nos investigations portera à étudier les méthodes employées par les analystes du commerce et à adopter notre méthode d'analyse directe, dans l'analyse des lies et des crèmes de tartre de bonne qualité.

MÉTHODES	I LIES ROUGES ITALIENNES	II LIES ROUGES ITALIENNES	III LIES ROUGES ESPAGNOLES	IV LIES JAUNES ESPAGNOLES	V LIES JAUNES ESPAGNOLES	VI TARTRE BRUT	VII CRÈME DE TARTRE	VIII CRÈME DE TARTRE
Alcalimétrique indirecte.....	33.4	26.3	23.4	26.0	27.3	49.3	71.6	76.0
Indirecte par l'acide carbonique.....	27.1	19.7	19.9	22.8	23.2	46.1	.....	75.1
Directe par l'oxalate.....	28.9	22.6	20.6	23.5	25.6	47.5	71.3	75.8

Avant d'abandonner ce sujet, nous ajouterons que les résultats obtenus dans les manufactures sont de beaucoup plus uniformes et plus constants, lorsqu'on s'appuie sur l'analyse des matières premières faites à l'aide de notre méthode, que lorsqu'on s'en rapporte aux indications fournies par les méthodes d'analyse indirectes.

Nous avons fait quelques essais pour déterminer si d'autres acides que l'acide tartrique existent dans les lies; nous ne nous sommes occupé cependant que de chercher les acides donnant des sels de calcium solubles. Les lies sur lesquelles nous avons opéré étaient les 5 précédemment mentionnées. Nous prîmes 6 ou 7 grammes de matière, nous fîmes bouillir avec de l'acide chlorhydrique pour détruire les carbonates, nous neutralisâmes seulement avec de la soude et nous ajoutâmes un excès de chlorure de calcium. Après un repos de douze heures, le précipité fut recueilli sur un filtre pneumatique, lavé deux ou trois fois, desséché et brûlé. Nous déterminâmes alors le pouvoir neutralisant de la cendre à l'aide des solutions chlorhydriques et alcalines. Nous corrigeâmes les résultats quant à la perte du tartrate de chaux par suite des filtrages et des lavages; la correction à faire était déduite d'expériences d'essai faites sur du bitartrate de potasse pur. Dans le cas de la lie d'Espagne n° 3, nous ne constatâmes la présence d'aucun acide formant des sels de chaux solubles; mais les deux lies italiennes donnèrent des résultats qui indiquaient qu'en effet elles contenaient des acides à sels de chaux solubles.

Analyses des liqueurs tartriques. — Les liqueurs d'acide tartrique qu'on a longtemps travaillées dans la manufacture contiennent beaucoup plus d'impuretés que les liqueurs correspondantes d'acide citrique. Les liqueurs mères d'acide tartrique contiennent dans ce cas une proportion considérable d'acide organique, et elles retiennent en solution de grandes quantités d'alumine, de potasse, d'acide phosphorique, un peu d'oxyde de fer et une notable proportion d'acide sulfurique libre. Dans la dernière partie de ce Mémoire, nous ferons voir comment les acides citrique et tartrique se comportent vis-à-vis du fer et de l'alumine, et comment il se fait qu'il y a accumulation de ces substances en présence d'un des acides et élimination en présence de l'autre; pour le moment, nous nous bornerons à considérer quelques méthodes employées pour l'analyse des liqueurs tartriques. Comme le dosage des éléments inorganiques se fait avec la plus grande facilité par les méthodes connues, nous traiterons seulement de la déter-

mination de l'acide tartrique, de l'acide sulfurique libre et de la totalité des acides organiques.

La détermination de l'acide tartrique libre peut être effectuée par précipitation sous forme de bitartrate de potasse : cette précipitation se fait beaucoup mieux en ajoutant une forte solution d'acétate ou de citrate de potasse. Nous avons déjà vu que le tartrate de potasse est beaucoup moins soluble dans une solution de chlorure, de sulfate ou de nitrate de potasse, que dans l'acétate ou le citrate; l'emploi des premiers sels semblerait donc indiqué pour faciliter la précipitation; mais la plus grande insolubilité du bitartrate dans ces sels est plus que contrebalancée par sa solubilité très-grande dans leurs acides respectifs, lesquels deviennent libres par suite de la précipitation de leur potasse sous forme de bitartrate.

Nous avons donc choisi les sels de potasse, dont les acides n'exercent qu'une légère action dissolvante sur le précipité. L'acétate de potasse est probablement le meilleur agent, mais on ne peut l'employer que pour des liqueurs pures, car lorsqu'on l'ajoute à des liqueurs contenant des phosphates d'alumine ou de fer, ces derniers sont précipités sous forme de gelée en même temps que le bitartrate, et on ne peut obtenir aucun résultat exact. Le citrate de potassium ne présente pas cet inconvénient : l'acide mis en liberté dans la réaction retenant en solution les impuretés ci-mentionnées. Voici comment l'on opère dans la méthode que nous avons adoptée :

L'on prend une quantité de liqueur contenant 2-4 grammes d'acide tartrique, on l'amène à occuper un volume de 30-40 centimètres cubes; on y ajoute goutte à goutte une solution de citrate tripotassique, en agitant constamment. Si de l'acide sulfurique libre est présent, il ne se manifeste tout d'abord aucun précipité; mais aussitôt que l'acide sulfurique est saturé, le bitartrate commence à se déposer sur les parois du vase. La quantité de citrate doit être mesurée de manière qu'il n'en reste pas un trop grand excès : il suffit de 4 centimètres cubes d'une solution saturée de citrate tripotassique pour précipiter le maximum de 4 grammes d'acide tartrique qu'on suppose être présent. Si la liqueur contient une quantité notable d'acide sulfurique, il se forme tout d'abord, et avant la précipitation du bitartrate, un précipité de sulfate de potasse; mais ce précipité est facilement distingué du sel tartrique. Avec des liqueurs riches en acide sulfurique, il est bon d'agiter de temps en temps le mélange pendant plusieurs heures après la précipitation, afin de prévenir la formation de grands cristaux.

Dans la réaction qui se produit entre l'acide tartrique libre et le citrate neutre de potasse 1 équivalent seulement d'acide citrique est mis en liberté, pour 2 équivalents d'acide tartrique précipité. Il peut arriver, donc, que l'acide citrique libre, ainsi produit, soit insuffisant pour retenir en solution toutes les impuretés; alors il se forme une gelée qui se dépose sur la surface du bitartrate précipité. Dans ce cas, on doit recommencer l'expérience en ajoutant une certaine quantité d'acide citrique libre; cet accident, cependant, se produit rarement, car l'acide sulfurique est, en général, en quantité suffisante dans la liqueur tartrique pour produire une quantité notable d'acide tartrique libre. Après un repos de douze heures, on recueille le précipité de bitartrate sur un petit filtre. On lave deux ou trois fois avec une solution de chlorure de potassium à 5 pour 100, une fois dans de l'alcool à 50 pour 100 ou à 70 pour 100, et, finalement, avec de l'alcool à 80-90 pour 100, jusqu'à ce que les lavages ne soient plus acides au papier de tournesol. L'emploi d'alcool de différents degrés a pour but de prévenir l'obstruction du filtre par la précipitation des sels insolubles dans ce liquide. Le filtre et le précipité sont placés dans un verre de Bohême, et l'on détermine la proportion de bitartrate à l'aide de la liqueur alcaline.

La perfection du lavage du précipité et l'exactitude de la détermination alcalimétrique finale dépendent de l'absence des phosphates gélatineux d'alumine et de fer. Avec des liqueurs passablement pures, deux ou trois lavages avec le chlorure de potassium suffisent; mais avec des liqueurs impures ces lavages doivent être continués un peu plus longtemps, sinon l'alcool précipite les matières gélatineuses dans le bitartrate.

On doit éviter d'employer une trop grande quantité de chlorure de potassium, car le précipité n'est pas entièrement insoluble dans cette solution. L'emploi d'un *filtre pneumatique* permet de laver complétement le précipité avec une très-petite quantité de liquide.

Les précipités sont beaucoup moins impurs lorsqu'on achève le lavage avec une solution saturée à froid de bitartrate de potasse; le lavage est, dans ce cas, continué jusqu'à ce que l'acidité du liquide qui passe au travers du filtre ne soit pas plus grande que l'acidité de celui qu'on verse sur le filtre.

Si l'on veut obtenir des résultats d'une grande exactitude dans cette méthode, le filtre lavé doit être pesé, desséché et pesé de nouveau, pour déterminer la proportion d'eau qu'il retient. Cette correction est cependant très-peu importante; aussi, quand on a déterminé sa valeur une ou deux fois, on peut se dispenser de nouvelles déterminations. L'emploi d'une solution saturée de bitartrate de potasse pour laver le filtre est excellent, si le précipité ne contient aucun sulfate cristallisé de potasse; mais en présence de sulfate de potasse, la solution de bitartrate précipite sur le filtre et les résultats deviennent trop élevés, et avec des liqueurs contenant beaucoup d'acide sulfurique libre le précipité obtenu contient nécessairement une proportion considérable de sulfate de potasse.

On trouverait de grands avantages à se servir comme eau de lavage d'une solution à 5 pour 100 de chlorure de potassium saturée de bitartrate de potasse; on peut même employer un sel liquide lorsque le précipité contient du sulfate de potasse; suivant M. Grosjean, de l'alun même peut être, par ce moyen, complétement éliminé du précipité de bitartrate.

Les expériences d'essai que nous exposons ci-après viennent à l'appui de nos assertions, et montrent que la méthode que nous venons de décrire donne des résultats très-exacts, même en présence d'une grande quantité d'impuretés.

I. — 3 grammes d'acide tartrique dans 30 centimètres cubes d'eau furent additionnés de 4 centimètres cubes d'une solution saturée de citrate de potasse; le précipité fut lavé avec de l'alcool. Résultat final : 100.54 pour 100.

II. — Mêmes matières que plus haut. Le précipité fut lavé avec une solution saturée de citrate de potasse; on tint compte du liquide retenu par le filtre. Résultat final : 100.06 pour 100.

III. — 3 grammes d'acide tartrique, 20 gouttes d'une solution saturée d'acide citrique furent dissous dans 30 centimètres cubes d'eau; on y ajouta 4 centimètres cubes de citrate de potasse; le précipité fut lavé avec de l'alcool. Résultat final : 100.53 pour 100.

IV. — Mêmes matières que précédemment. Le précipité fut lavé avec une solution de bitartrate. Résultat final corrigé : 100.91 pour 100.

V. — 3 grammes d'acide tartrique et 3gr.4 d'acide sulfurique brun (densité 1.71) furent dissous dans 30 centimètres cubes d'eau et additionnés d'une solution saturée d'acétate de potasse; il se forma beaucoup de sulfate de potasse insoluble; le précipité fut lavé avec de l'alcool. Résultat final : 101.3 pour 100.

VI. — Les mêmes matières que précédemment furent additionnées de 15 centimètres cubes d'une solution saturée de sulfate de potasse; il se forma beaucoup de sulfate; le précipité fut lavé avec une solution de bitartrate. Résultat corrigé : 104.98 pour 100.

VII. — Mêmes substances et mêmes réactifs que dans VI; mais la solution fut étendue jusqu'au volume de 60 centimètres cubes; il ne se forma aucune cristallisalion de sulfate de potasse; le précipité fut lavé avec une solution de bitartrate. Résultat corrigé : 101.3 pour 100.

VIII. — 3 grammes d'acide tartrique, 3gr.4 d'acide sulfurique brun, 3 grammes d'alun de potasse, 0gr.4 d'acide phosphorique anhydre et un peu de chlorure de fer furent dissous dans 30 centimètres cubes d'eau; on y ajouta 17 centimètres cubes d'une solution saturée de citrate de potasse; aucune cristallisation apparente de sulfate de potasse ne se produisit; le précipité fut lavé avec de l'alcool. Résultat final : 100.67 pour 100.

IX. — Mêmes matières et mêmes réactifs que précédemment. Le précipité fut lavé avec du bitartrate de potasse. Résultat corrigé : 100.22 pour 100.

Les matières employées dans les deux dernières expériences représentent assez bien les impuretés inorganiques qui peuvent se rencontrer dans un échantillon de vieille liqueur. La méthode de précipitation par le citrate de potasse peut donner des résultats considérablement au-dessus de la vérité, si la liqueur contient de l'alun et pas d'acide phosphorique. Dans ces circonstances l'alun cristallise avec le bitartrate, et s'il n'est exactement éliminé par les lavages, il augmente finalement l'acidité du précipité. Cette erreur peut être évitée en ajoutant de l'acide phosphorique avant l'addition du citrate. C'est ce que prouvent les expériences suivantes :

X. — 3 grammes d'acide tartrique et 5 grammes d'acide sulfurique concentré furent dissous dans 40 centimètres cubes d'eau, et précipités avec 15 centimètres cubes d'une solution saturée de citrate de potasse; le précipité contenait beaucoup de sulfate de potasse; on le lava avec une solution de chlorure de potassium, puis avec de l'alcool, sur un filtre pneumatique. Résultat final : 99.7 pour 100.

XI. — Mêmes matières que précédemment, plus 3 grammes d'alun de potasse. Il cristallisa une proportion notable d'alun octaédrique. L'expérience fut conduite comme l'expérience X. Résultat final : 121.4 pour 100.

XII. — Mêmes matériaux que dans l'expérience XI, plus 8 grammes d'acide phosphorique anhydre. On n'observa aucune cristallisation. Résultat final : 99.5 pour 100.

La présence d'alumine dans le précipité de bitartrate est facilement décelée, après le titrage, en faisant bouillir la solution avec un excès de phosphate de soude et un peu d'acide acétique. L'alumine, s'il y en a, se trouve alors précipitée à l'état de phosphate : les tartrates étant incapables de retenir l'alumine en solution à la température de l'ébullition, en présence d'un excès d'acide phosphorique. Si on trouve une quantité notable d'alumine, il faut faire une seconde détermination de l'acide tartrique, en opérant en présence d'un excès d'acide phosphorique. L'acide phosphorique ne peut cependant être ajouté à des liqueurs très-impures, sans donner un précipité gélatineux de phosphate d'alumine; dans ce cas, le précipité contenant de l'alun doit être lavé avec la solution de chlorure de potassium à 5 pour 100, saturée de bitartrate.

Un excès un peu considérable de citrate de potasse n'altère pas les résultats en présence de l'acide sulfurique libre; un très-grand excès, cependant, diminue le précipité en augmentant la solubilité du tartrate. Le citrate acide de potasse, précipité par l'alcool, et décrit par M. Allen (1), se dissout rapidement dans la solution de chlorure de potassium.

L'acide racémique, s'il s'en trouve dans les liqueurs, sera, dans cette méthode, dosé comme acide tartrique. L'acide métatartrique et l'acide inactif ne seront que partiellement précipités, par la raison que leurs sels de potasse sont plus solubles que le bitartrate normal. Une expérience fut faite avec le mélange employé dans l'expérience VII, auquel on ajouta 0.5 grammes d'acide métatartrique; le précipité, lavé avec de l'alcool, donna une proportion d'acide tartrique égale à 104.1 pour 100 de l'acide tartrique employé. Il est évident que, dans cette expérience, il n'y eut qu'une portion de l'acide métatartrique de précipitée, car, si le tout avait été précipité, le résultat final aurait été 116.7. Le métatartrate acide de potasse étant tout aussi soluble que le tartrate acide, nous pensions qu'en lavant le précipité avec une solution saturée à froid de bitartrate normal, nous pourrions éliminer la totalité du métatartrate sans toucher au bitartrate normal; mais l'expérience nous montra que la présence du métatartrate augmente beaucoup la solubilité du tartrate, de sorte que ce mode de lavage entraînait une grande perte.

On ajouta aux matériaux de l'expérience VIII 1 gramme d'acide tartrique fondu; le précipité fut lavé avec une solution saturée à froid de bitartrate. L'acidité des lavages, au lieu de diminuer régulièrement, augmenta et devint bientôt double de ce qu'elle était primitivement, et elle se maintint constamment à ce degré dans les dernières portions écoulées, même après

(1) *Chemical News*, t. XXXI, p. 278.

avoir employé pour les lavages $^1/_2$ litre de liquide. L'expérience fut arrêtée ; on trouva que le précipité avait diminué, au point de ne contenir que 61.5 de l'acide tartrique qu'il devait renfermer.

Dans une autre expérience, on employa pour les lavages une solution de sulfate de potasse à 5 pour 100, saturée de bitartrate : on obtint un résultat semblable au précédent. Il résulte de là que la séparation de l'acide tartrique et de l'acide métatartrique n'était obtenue complétement par aucun des lavages employés.

L'acide oxalique ne doit pas, selon toute apparence, modifier les résultats donnés par cette méthode. Ayant, en effet, ajouté au mélange employé dans l'expérience VIII 1 gramme d'acide oxalique, et ayant lavé le précipité avec du chlorure de potassium et de l'alcool sur un *filtre pneumatique*, on obtint 101.5 pour 100 de l'acide tartrique employé.

La détermination de l'acide sulfurique libre dans les liqueurs d'acide tartrique ne se fait pas aussi facilement que dans l'acide citrique, en raison de la tendance de l'acide tartrique à former des sels insolubles de potasse et de chaux en présence de l'alcool, et aussi en raison de la présence de l'alun dans certaines liqueurs. Si une solution du sulfate de potasse dans l'acide tartrique est versée dans l'alcool, il se précipite du bitartrate de potasse, et la quantité d'acide sulfurique dans la solution filtrée se trouve naturellement supérieure à la quantité d'acide sulfurique libre primitivement contenue dans la liqueur. Si de l'alun de potasse dissous dans l'acide tartrique est versé dans l'alcool, il se forme un précipité qui est un mélange de bitartrate de potasse et d'alun ; le liquide filtré contient beaucoup plus d'acide sulfurique libre que la liqueur n'en contenait primitivement. Si l'on ajoute de l'alcool à une solution de sulfate de chaux dans l'acide tartrique, on obtient un précipité de tartrate et de sulfate de chaux, qui entraîne la même cause d'erreur que précédemment. Ces causes d'erreurs disparaissent aussitôt que la quantité d'acide sulfurique libre atteint un certain maximum. Ainsi, une solution de gypse dans l'acide tartrique, additionnée d'un peu d'acide sulfurique libre, donne avec l'alcool un précipité de sulfate de chaux pur. Avec le sulfate de potasse, nous fîmes des expériences dans lesquelles nous augmentâmes graduellement la quantité d'acide sulfurique libre, jusqu'à ce que l'alcool ne précipitât plus de bitartrate. Nous prenions chaque fois 20 centimètres cubes de liqueur contenant 2 grammes d'acide tartrique et 5 grammes de sulfate de potasse, nous versions le tout goutte à goutte, en agitant constamment dans 100 centimètres cubes d'alcool à 90 pour 100. Nous trouvâmes qu'avec $0^{gr}.64$ d'acide sulfurique, 46 pour 100 de la potasse étaient précipités comme bitartrate ; qu'avec 1 gramme d'acide sulfurique la proportion de bitartrate dans le précipité était réduite à une trace, et qu'avec $1^{gr}.25$ le précipité, après lavages à l'alcool, était parfaitement neutre et ne contenait que du sulfate de potasse (1). Des expériences avec l'alun de potasse nous donnèrent les mêmes résultats : avec une petite quantité d'acide sulfurique libre, le précipité donné par l'alcool consistait en alun de potasse exempt de bitartrate, et la liqueur filtrée ne contenait qu'une trace d'alumine.

Il résulte de ce qui précède que le traitement des liqueurs tartriques avec l'alcool, dans le but de séparer le sulfate de l'acide sulfurique libre, ne conduit à des résultats approchés que lorsque la quantité d'acide sulfurique libre atteint un certain maximum ; lorsque la quantité d'acide sulfurique libre n'est pas suffisante, la méthode donne des résultats erronés et trop élevés. Cependant, dans la pratique, l'erreur que nous indiquons ici n'est sensible que dans le cas de liqueurs fraîches de basse qualité.

La détermination de l'acide sulfurique libre se fait de la manière suivante :

On verse goutte à goutte et lentement de 5 à 20 centimètres cubes de la liqueur dans 100 centimètres cubes d'alcool à 90 pour 100, en agitant constamment. Si la liqueur est concentrée et de mauvaise qualité, on l'étend de son volume d'eau avant de la verser dans l'alcool. Le précipité contient des sulfates, du phosphate d'alumine et d'autres substances. Après un repos de vingt-quatre heures on filtre la solution, on lave le précipité avec de l'alcool, et l'on pré-

(1) Du sulfate neutre de potasse se précipite lorsque l'on verse goutte à goutte dans l'alcool une solution de sulfate neutre de potasse et d'acide sulfurique libre.

cipite la liqueur filtrée et les lavages avec une solution alcoolique de chlorure de calcium. Si l'on n'emploie qu'un petit excès de chlorure de calcium, la quantité de sulfate de chaux peut être déterminée comme il est indiqué dans le cas de l'acide citrique; mais comme l'acide tartrique est précipité par le chlorure de calcium en présence de l'alcool, il est plus sûr de ne pas opérer ainsi. Le précipité obtenu par le chlorure de calcium est donc séparé de la liqueur par décantation et par filtration, et on le dissout dans l'acide chlorhydrique sans l'avoir lavé préalablement. L'acide sulfurique est alors précipité de cette solution chaude et très-diluée, à l'aide du chlorure de baryum.

La quantité totale d'acides organiques contenus dans les liqueurs tartriques peut quelquefois être déterminée comme dans les liqueurs citriques, en retranchant l'acidité de l'acide sulfurique libre de l'acidité totale de la liqueur; mais cette méthode conduit souvent à des résultats trop élevés, à cause de la présence des phosphates acides et de l'alun, qui déterminent une partie de l'acidité totale.

La proportion d'acide organique totale est évaluée plus exactement en neutralisant la liqueur avec la soude, évaporant à siccité, brûlant le résidu, et déterminant finalement le pouvoir neutralisant de la cendre avec les solutions titrées sulfurique et sodique. Par cette méthode, ni par la précédente, on ne détermine le poids réel des acides organiques; on ne détermine que leur équivalence par rapport à un acide donné. Il est commode d'exprimer le résultat en fonction de l'acide tartrique.

Dans la dernière méthode que nous venons d'indiquer, la présence de l'alumine, du fer et de l'acide phosphorique peut affecter les résultats.

Si l'acide tartrique est exactement neutralisé avec de la soude et le sel résultant brûlé, la proportion d'acide tartrique présente peut être déterminée exactement, soit en évaluant le pouvoir neutralisant de la cendre, soit en évaluant la proportion d'acide carbonique qu'elle contient. Si l'acide tartrique retient de l'alumine en solution (1), il faudra pour sa neutralisation moins de soude que s'il était pur; la totalité de l'acide tartrique sera ainsi convertie en tartrate disodique, et le carbonate de soude résultant de l'ignition du sel sera moindre que la quantité correspondant à l'acide tartrique employé. Si l'acide tartrique contient de l'acide phosphorique et en même temps de l'alumine, la proportion de soude nécessaire pour sa neutralisation sera encore moindre (sauf peut-être le cas où l'acide sulfurique est en grand excès) que la quantité exigée par l'acide tartrique et le phosphate d'alumine, lorsqu'on les neutralise séparément.

Dans l'un et l'autre cas, ou l'acide tartrique est partiellement neutralisé par l'alumine, ou l'alumine forme un sel plus acide que celui qu'elle formerait en l'absence de l'acide tartrique. La conversion incomplète de l'acide tartrique en tartrate disodique, et la décomposition du carbonate de soude pendant l'ignition avec les sels d'alumine basiques, fait que la détermination des acides organiques, d'après la proportion d'acide carbonique des cendres, est considérablement erronée. Les résultats de nos expériences d'essai étaient toujours au-dessous de la vérité. Ces faits, cependant, n'altèrent pas les résultats de la méthode alcalimétrique, si l'on tient compte de certaines considérations.

Si la cendre d'une solution d'acide tartrique neutralisée, contenant de l'alun, est entièrement dissoute dans l'acide sulfurique, le sulfate d'alumine exigera plus d'alcali pour sa neutralisation qu'il n'en exigeait primitivement en présence de l'acide tartrique : l'alumine se trouvant alors précipitée à l'état de sel fortement basique, tandis que primitivement elle était retenue en solution à l'aide d'une quantité notable d'acide, la quantité d'acide nitrique, calculée d'après les données d'une telle analyse, est nécessairement au-dessous de la vérité. Si, cependant, après avoir dissous les cendres de l'acide sulfurique titré, on ajoute une quantité de sel de Seignette suffisante pour retenir l'alumine en solution durant la neutralisation, on se place dans les mêmes conditions que lors de la neutralisation de la liqueur tartrique contenant l'alun; l'alumine, dans ce cas, neutralise la même quantité d'alcali, et l'on se trouve

(1) Nos expériences d'essai n'ont porté que sur des liqueurs contenant de l'alumine; mais on peut admettre que l'oxyde ferrique doit se comporter comme l'alumine.

avoir remplacé une quantité inconnue d'acide organique par une quantité connue d'acide sulfurique titré : l'équivalence de l'acide organique est ainsi déterminée avec une grande exactitude.

Lorsque, comme cela a lieu ordinairement dans les liqueurs tartriques, de l'acide phosphorique et de l'alumine sont présents, les résultats alcalimétriques seront également trop bas si l'on n'emploie pas le sel de Seignette. Toutefois, en présence d'une quantité notable de phosphate d'alumine, il devient impossible de neutraliser la liqueur avec de la soude sans précipiter une partie du phosphate ; c'est précisément ce qui a lieu en présence d'un excès d'acide phosphorique ; dans ces circonstances, le sel de Seignette, ajouté à la solution des cendres, est incapable de retenir toutes les substances en solution. On ne peut obtenir des résultats exacts que lorsque la liqueur primitive peut être neutralisée avec de la soude, sans précipitation, et lorsque la solution des cendres additionnée de sel de Seignette peut également être neutralisée sans précipitation. Lorsque ces conditions ne sont pas remplies, le procédé est moins exact, bien qu'il soit encore meilleur que tous ceux qu'on pourrait employer à notre connaissance. Il est essentiel que la totalité de la cendre soit dissoute dans l'acide titré, aussi la combustion doit être conduite de manière à obtenir une cendre presque blanche. La solution sulfurique doit être chauffée avec la cendre ; on obtient ainsi la dissolution complète de la matière en quelques heures. Lorsque la cendre contient beaucoup de phosphate, il est bon de la traiter plusieurs fois avec de nouvelles quantités d'acide. Le sel de Seignette doit être ajouté à l'état de solution concentrée froide ; la chaleur et la dilution diminuent son pouvoir dissolvant.

Une autre condition fait varier la quantité de soude nécessaire pour neutraliser une liqueur tartrique, c'est la présence de la chaux. Il est probablement bien connu que l'acide phosphorique est rendu neutre au tournesol par des quantités très-différentes de chaux et de soude. Le phosphate de soude est neutre au tournesol avant d'être à l'état de phosphate disodique, tandis que le phosphate de chaux n'est neutre au tournesol que lorsqu'il est sur le point d'être complétement transformé en phosphate tricalcique. Ainsi, dans une expérience où nous neutralisâmes deux quantités égales d'acide phosphorique, l'une avec de l'eau de chaux, l'autre avec de la liqueur sodique titrée, nous trouvâmes qu'il fallait 1.59 équivalent de chaux pour produire le même effet sur le tournesol qu'un équivalent de soude. Cette différence entre la chaux et la soude est aussi observée dans la neutralisation des liqueurs tartriques contenant de l'alumine. Une solution d'acide tartrique et d'alun potassique, exactement neutralisée avec de la soude, devient fortement acide si l'on y verse du chlorure de calcium. L'acidité produite peut être neutralisée avec de la soude sans qu'il y ait production de précipité. Dans une expérience où deux quantités égales d'une solution de 1 partie d'alun de potasse et de 5 parties de sel de Seignette furent neutralisées l'une par l'eau de chaux, l'autre par la soude, nous trouvâmes que 1.21 équivalent de chaux avait produit le même effet que 1 équivalent de soude. Les solutions, dans les deux cas, étaient parfaitement limpides après la neutralisation. La proportion de chaux exigée pour la neutralisation, ou la proportion de soude en présence du chlorure de calcium, furent exactement équivalentes à la quantité d'acide sulfurique du sulfate d'alumine présent ; l'alumine n'exerce donc aucun pouvoir neutralisant dans une solution contenant du sel de Seignette et de la chaux. Les composés formés dans ces conditions méritent d'être étudiés d'une manière approfondie.

Ces faits curieux n'ont aucune influence sur la méthode d'analyse précédemment décrite, si les cendres sont parfaitement dissoutes dans la liqueur titrée acide, parce que le titrage final se fait en présence de la même quantité de chaux que celle qui existait dans la liqueur lors de la première neutralisation.

Nous citerons les expériences suivantes, entre toutes celles que nous avons faites, pour étudier la question :

I. — 1 gramme d'alun de potasse, dissous dans l'eau froide, exige 41^{cc}.4 de la solution sodique pour sa neutralisation (57^{cc}.8 seraient nécessaires pour neutraliser l'acide sulfurique du sulfate d'alumine). Bouilli avec un excès de soude, et neutralisé avec l'acide, il exige 47^{cc}.6 d'alcali.

II. — 1 gramme d'alun de potasse et 5 grammes de sel Seignette sont neutralisés à froid avec 38 centimètres cubes d'alcali. En ajoutant un excès de chlorure de calcium, il faut, pour la neutralisation, 47^{cc}.5 d'alcali.

III. — 1 centimètre cube d'acide phosphorique dilué (B. P.) exige 17^{cc}.5 d'alcali.

IV. — 1 gramme d'alun de potasse et 1 centimètre cube d'acide phosphorique exigent 52 centimètres cubes d'alcali. Bouilli avec un léger excès de soude, et neutralisé avec de l'acide, ils exigent 56 centimètres cubes d'alcali.

V. — 1 gramme d'alun de potasse, 1 centimètre cube d'acide phosphorique et 5 grammes de sel de Seignette exigent 48^{cc}.5 d'alcali. La solution est parfaitement claire. Si l'on y ajoute un excès de chlorure de calcium, il faut 54 centimètres cubes d'alcali pour la neutralisation.

VI. — 1 gramme d'alun de potasse et 2 centimètres cubes d'acide phosphorique exigent 63 centimètres cubes d'alcali. Si l'on y ajoute un excès de chlorure de calcium, il faut 68^{cc}.5 d'alcali pour la neutralisation.

VII. — 1 gramme d'alun de potasse, 2 centimètres cubes d'acide phosphorique et 5 grammes de sel de Seignette exigent 62 centimètres cubes d'alcali (un précipité se forme d'abord). Si l'on y ajoute un excès de chlorure de calcium, il faut 68 centimètres cubes d'alcali pour la neutralisation.

VIII. — 1 gramme d'alun de potasse, 1 gramme d'acide tartrique neutralisés avec de la soude, évaporés et brûlés, donnent des cendres qu'on dissout dans l'acide sulfurique titré et qu'on neutralise ensuite avec l'alcali. Résultat final, 22.3 pour 100 de l'acide tartrique présent.

IX. — Mêmes matériaux que dans l'expérience VIII; la solution fut traitée avec le sel de Seignette avant le titrage. Résultat, 100 pour 100.

X. — 1 gramme d'alun de potasse, 0^{gr}.2 de sulfate terreux, 1 centimètre cube d'acide phosphorique, 1 gramme d'acide tartrique; la solution des cendres fut traitée par le sel de Seignette. Résultat, 100 pour 100.

XI. — 1 gramme d'alun de potasse, 2 centimètres cubes d'acide phosphorique, 2 grammes d'acide tartrique; le sel de Seignette produit un précipité considérable dans la solution des cendres. Résultat, 100.47 pour 100.

Lorsque de la quantité totale d'acides organiques déterminée par cette méthode, on retranche l'acide tartrique trouvé par une expérience directe avec le citrate de potasse, on obtient la quantité d'acide organique autre que l'acide tartrique qui existait dans la liqueur.

Nature des acides organiques des liqueurs tartriques. — Il a déjà été mentionné plus haut que les liqueurs-mères, dans les manufactures d'acide tartrique, contiennent une quantité considérable d'acides organiques autre que l'acide tartrique. Nous avons fait quelques expériences dans le but de déterminer la nature de ces acides. Tout d'abord nous avons été porté à rechercher si ces acides ne seraient point ceux qui se forment par l'action de la chaleur sur l'acide tartrique: acides métatartrique et ditartrique. Pour déceler la présence de l'acide ditartrique dans les liqueurs, nous avons utilisé la propriété qu'ont ses sels de devenir acides par l'ébullition. Une vieille liqueur tartrique, préalablement neutralisée avec de la soude, ne devint pas acide par l'ébullition, quelle que fût la durée de notre expérience. En ajoutant du chlorure de calcium à cette liqueur neutralisée, elle s'acidifie fortement; mais cette acidification se manifeste à froid aussi bien qu'à chaud, elle n'est donc pas due au dédoublement d'un ditartrate. Nous avons déjà noté que l'addition du chlorure de calcium à une liqueur tartrique, préalablement neutralisée et contenant de l'alumine, détermine l'acidification de

cette liqueur; c'est cette même réaction qui se produit probablement lorsque l'on ajoute du chlorure de calcium à une vieille liqueur tartrique neutralisée.

Ainsi donc nous n'avons pu trouver trace d'acide ditartrique dans une liqueur tartrique ancienne. Nous opérâmes alors sur les liqueurs de rebut qu'on obtient dans les manufactures en précipitant les vieilles liqueurs tartriques avec un excès de craie; nous n'obtînmes cette fois que des résultats ambigus. Si cette liqueur de rebut, qui doit contenir tout l'acide ditartrique présent, est neutralisée avec de la soude et portée à l'ébullition, elle devient nettement acide, et, dans quelques cas, l'acidification est très-considérable. Toutefois, comme des solutions neutralisées contenant des phosphates de fer, d'alumine ou de chaux deviennent acides par l'ébullition par suite du dédoublement des phosphates en sels acides et basiques, la réaction précédente ne suffisait point à nous porter à conclure qu'il y avait de l'acide tartrique dans la liqueur. L'acidification, déterminée par l'ébullition dans des liqueurs de rebut, est cependant beaucoup plus grande que celle que nous ayons jamais pu produire à l'aide de liqueurs de rebut artificielles contenant des phosphates non précipités par la chaux.

Un autre indice de la présence de l'acide tartrique altéré dans une liqueur ancienne nous fut donné par l'expérience suivante: l'acide sulfurique libre de la liqueur ancienne ayant été éliminé à l'aide du carbonate de baryte et l'acide tartrique à l'aide de l'acétate de potasse, nous fîmes chauffer le liquide résultant avec un petit excès de chaux, et nous filtrâmes. Nous obtînmes ainsi un liquide qui devait contenir les acides métatartrique et ditartrique qui pouvaient se trouver dans la liqueur ancienne, puisque les sels de potasse et de chaux de ces acides sont beaucoup plus solubles que les tartrates correspondants. Cette solution fut acidifiée avec de l'acide acétique et précipitée par fractions à l'aide du nitrate de plomb. La seconde fraction donna un précipité presque blanc; nous décomposâmes ce précipité avec de l'acide sulfurique, nous éliminâmes l'excès d'acide sulfurique par le nitrate de plomb, nous fîmes chauffer la liqueur ainsi obtenue, et nous y ajoutâmes autant d'acétate de plomb que cela fut possible sans déterminer de précipité permanent. Par refroidissement, il se déposa sur les parois du ballon des masses transparentes et de forme globuleuse. Une seconde addition d'acétate de plomb donna une nouvelle quantité de cristaux. La liqueur-mère, chauffée de nouveau avec de l'acétate de plomb, donna un précipité nettement plastique à chaud. Nous avons vu un peu plus haut qu'une solution chaude d'acide tartrique fondu, précipitée par fractions avec l'acétate de plomb, donne le sel globuleux que nous venons de décrire. Nous décomposâmes le sel de plomb globuleux à l'aide de l'hydrogène sulfuré, nous concentrâmes la solution résultant et nous l'abandonnâmes sur l'acide sulfurique. Nous obtînmes de la sorte une cristallisation semblable à la cristallisation de l'acide tartrique; ces cristaux nous donnèrent les mêmes réactions qualitatives que l'acide tartrique ordinaire. L'acide altéré s'était donc *retransformé* en acide tartrique. Depuis cette expérience, nous avons étudié deux ou trois vieilles liqueurs de la même manière que ci-dessus, mais nous n'avons pu obtenir les sels de plomb caractéristiques que nous venons de décrire.

Dans le but de constater, par une troisième méthode, la présence de l'acide tartrique altéré dans les liqueurs anciennes, nous cherchâmes à voir si la proportion d'acide tartrique normal présent augmente par dilution et par une longue ébullition, des expériences d'essais furent d'abord faites pour juger de la valeur de ce mode de recherches:

1° Nous fîmes fondre 2 grammes d'acide tartrique pulvérisé, nous les fîmes dissoudre ensuite dans 100 centimètres cubes d'eau et nous fîmes bouillir pendant trois heures; nous réduisîmes à 40 centimètres cubes, nous ajoutâmes 1 centimètre cube d'acide sulfurique et 10 centimètres cubes d'une solution de citrate de potasse presque saturée. Nous obtînmes une précipitation immédiate. Nous lavâmes le précipité d'abord avec une solution de chlorure de potassium, et finalement avec de l'alcool. Ce précipité exigea, pour être neutralisé, 100.5 centimètres cubes de notre solution alcaline, ce qui correspondait à 100 pour 100 de l'acide tartrique employé.

2° 2 grammes d'acide tartrique fondu furent traités comme dans l'expérience précédente, avec cette différence que l'acide sulfurique fut ajouté avant l'ébullition. Le précipité obtenu exigea pour sa neutralisation 101.5 centimètres cubes d'alcali, ce qui correspondait à 100 pour 100 de l'acide tartrique employé.

3° 2 grammes d'acide tartrique fondu furent dissous dans 40 centimètres cubes d'eau, 1 centimètre cube d'acide sulfurique fut ajouté et 10 centimètres cubes de citrate de potasse : il ne se forma aucun précipité pendant quelques minutes, mais bientôt la précipitation commença, se fit graduellement, et à la fin on obtint un précipité plus volumineux que les deux précédents ; on le recueillit et on le lava comme il est dit précédemment ; il n'exigea, pour sa neutralisation, que 39.5 d'alcali, quantité qui correspond à 39.3 pour 100 de l'acide tartrique employé.

On voit, d'après ces expériences, que la dilution et l'ébullition employées étaient suffisantes pour retransformer tout l'acide métatartrique et ditartrique en acide tartrique normal, et que la présence d'une quantité notable d'acide sulfurique libre n'a aucune influence pratique sur le résultat. Nous fîmes alors des expériences semblables avec des liqueurs tartriques anciennes :

I. — 5 centimètres cubes de vieille liqueur tartrique furent étendus d'eau de manière à obtenir 40 centimètres cubes ; on ajouta un centimètre cube d'acide citrique et 12 centimètres cubes $^1/_2$ de citrate de potasse. Le précipité fut lavé avec du chlorure de potassium et de l'alcool ; il exigea, pour sa neutralisation, 59^{cc}.5 d'alcali.

II. — 5 centimètres cubes de la même liqueur, étendus d'eau jusqu'à fournir un volume de 100 centimètres cubes, furent maintenus à l'ébullition pendant trois heures, réduits à 40 centimètres cubes et traités exactement comme précédemment. Le précipité exigea 61^{cc}.5 d'alcali ; l'ébullition avait donc déterminé une augmentation d'acidité de 3.36 pour 100.

III. — 5 centimètres cubes d'une autre liqueur ancienne différente de la précédente, non bouillie, étendue à 40 centimètres cubes et traitée ensuite comme précédemment, donna un précipité exigeant pour sa neutralisation 88^{cc}.5 d'alcali.

IV. — 5 centimètres cubes de la liqueur employée dans l'expérience III furent dilués à 100 centimètres cubes, bouillis pendant trois heures, réduits à 40 centimètres cubes et traités exactement comme dans l'expérience III ; l'on obtint un précipité qui exigea 92^{cc}.8 d'alcali pour sa neutralisation ; l'ébullition avait donc augmenté l'acidité de 3.68 pour 100.

Ces résultats montrent que les liqueurs contenaient une petite quantité d'acide tartrique altéré, et que la dilution et une longue ébullition ramenaient cet acide altéré à l'état d'acide tartrique normal. Nous sommes donc disposés à admettre que de petites quantités d'acide métatartrique, et peut-être aussi d'acide ditartrique, existent dans les liqueurs concentrées qui ont été longtemps chauffées dans la manufacture. Dans la chimie de Gmelin, il est indiqué que l'un et l'autre de ces acides se forment lorsque l'acide tartrique est chauffé avec une petite quantité d'eau aussi bien que lorsqu'il est chauffé à l'état sec.

Jungfleisch a récemment appelé l'attention sur d'autres produits de l'action de la chaleur sur l'acide tartrique. Il a montré que lorsque l'acide tartrique est chauffé avec de l'eau à 175 degrés dans un tube scellé, pendant plusieurs heures, l'acide est entièrement converti en acide racémique et en acide tartrique inactif. L'acide racémique a été longtemps l'épouvantail des fabricants d'acide tartrique ; ils supposaient que la présence de cet acide, dans certaines crèmes de tartre, était cause des pertes anormales qu'ils constataient pendant la fabrication. Nous n'avons jamais constaté la présence de l'acide racémique dans les liqueurs de la manufacture de M. Laws. Les résultats de M. Jungfleisch indiquent cependant que sa production est possible dans la fabricaton de l'acide tartrique. Nous avons, en conséquence, fait quelques expériences dans le but d'élucider cette question.

2 échantillons de liqueurs anciennes, d'origine différente, ayant été d'abord dilués, on élimina la plus grande partie de l'acide sulfurique à l'aide de l'acétate de baryte. On concentra les solutions, on les divisa en deux parties égales, on neutralisa une moitié avec de la potasse et l'autre moitié fut additionnée d'une petite quantité d'acétate de potasse. Les précipités furent rassemblés et légèrement lavés ; on tenta alors de séparer les différents

tartrates acides de potasse par des cristallisations fractionnées selon la méthode de M. Jungfleisch. Des trois sels, le biracémate est le plus insoluble, le sel de l'acide inactif est le plus soluble, le bitartrate est moyennement soluble. Les fractions qui contenaient le plus de sels insolubles furent, dans le but de déceler la présence de l'acide racémique, additionnées d'une solution de sulfate de chaux ; une solution aqueuse de biracémate de potasse est immédiatement précipitée par une solution de gypse, et le racémate de chaux tombe sous forme d'un beau précipité blanc. Une solution de bitartrate ordinaire, traitée de la même manière, donne de larges cristaux transparents de tartate de calcium au bout de quelques heures. On trouva par l'expérience qu'une solution saturée à froid de biracémate de potasse peut être étendue de trois fois son volume d'une solution de bitartrate, et donner cependant encore un précipité très-apparent en deux ou trois minutes, après addition de sulfate de chaux. Nous ne trouvâmes aucun indice de la présence de l'acide racémique dans aucun des sels potassiques cristallisés fournis par une vieille liqueur tartrique.

Les liqueurs mères des cristallisations fractionnées devaient naturellement contenir le sel de l'acide inactif. De ces liqueurs, quelques cristaux d'une grandeur inaccoutumée avaient été obtenus. Nous espérions qu'ils contenaient l'acide cherché, puisque cet acide donne, d'après Jungfleisch, un sel acide de potasse en cristaux d'une beauté et d'une grandeur remarquables. On recueillit deux petites provisions de ces cristaux et on les pesa. Ils exigèrent pour leur neutralisation tout autant d'alcali que le bitartrate normal; les solutions neutralisées furent examinées au polariscope par le docteur Gladstone, et les résultats obtenus furent comparés avec ceux fournis par une solution contenant le même poids de sel de Seignette. Le docteur Gladstone trouva que les rotations étaient égales dans chaque cas en grandeur et en direction; les cristaux examinés n'étaient donc rien autre chose que du bitartrate ordinaire.

D'après ces quelques expériences, on est autorisé à admettre que l'acide racémique et l'acide tartrique inactif ne se produisent point durant les chauffes que les liqueurs tartriques subissent dans les manufactures.

Nous avons reconnu dans les liqueurs tartriques acides la présence d'un acide qu'on n'y avait point trouvé jusqu'alors: c'est l'acide oxalique. Nous l'avons d'abord rencontré cristallisé en longues aiguilles dans de vieilles liqueurs qui avaient été étendues d'eau et exposées au froid. Ces aiguilles fondent à une basse température et se volatilisent avec tous les caractères de l'acide oxalique. Dissoutes dans l'eau, elles donnent un précipité immédiat avec le sulfate de chaux. L'acide fut converti en sel de chaux qu'on purifia en le faisant dissoudre dans une solution d'acide chlorhydrique, et en le précipitant à l'aide de l'acétate d'ammonium d'une solution chaude très-diluée. Le sel purifié, desséché à 100 degrés, donna 38.17 pour 100 de chaux; la formule théorique ($C^2CaO^4.H^2O$) correspond à 38.35 de chaux.

Dans une autre circonstance, ayant obtenu dans une vieille liqueur tartrique préalablement privée d'acide sulfurique et d'acide tartrique, un précipité qui nous parut contenir de l'acide oxalique, nous traitâmes ce précipité avec de l'acide nitrique très-étendu et froid. De cette manière, nous débarrassâmes l'oxalate de chaux de tous les sels étrangers qu'il contenait. Nous le purifiâmes comme il est décrit plus haut; desséché à 100 degrés, ce sel, qui était en très-petite quantité, donna à l'analyse 38.09 pour 100 de chaux.

L'acide oxalique se rencontre fréquemment dans les vieilles liqueurs; on le reconnaît ordinairement à la forme de ses cristaux. Il n'est pas facile de constater la présence de l'acide oxalique dans la liqueur par des essais qualitatifs, même lorsque l'on sait qu'il est présent. Chacun peut se convaincre de cette difficulté en dissolvant de l'acide oxalique dans une solution d'acide tartrique contenant de l'alun et en essayant ensuite de constater sa présence dans la liqueur ainsi préparée. Il y a encore beaucoup à faire pour déterminer la nature des divers acides organiques existant dans les vieilles liqueurs tartriques. Nous regrettons de n'avoir pu jeter une plus grande lumière sur cette question.

Action des acides tartrique et citrique sur le fer, l'alumine et l'acide phosphorique. — L'accumulation considérable d'alumine et d'acide phosphorique qui se produit dans les vieilles liqueurs tartriques, et l'absence d'une telle accumulation dans les liqueurs citriques, constitue une grande différence entre ces deux acides. Nous avons été conduit à faire des recherches sur

ce sujet. Si l'on dissout de l'oxyde de fer dans l'acide citrique, ou qu'on ajoute à cet acide du perchlorure de fer, l'acide étant en excès, on peut faire bouillir la solution obtenue avec un excès de craie sans qu'il y ait précipitation du fer. Le précipité du citrate de calcium est blanc; la solution est de couleur jaune citron et entièrement neutre au tournesol. Avec l'alumine, les résultats sont semblables. La solution devient neutre par ébullition avec un excès de craie et une grande partie de l'alumine, peut-être le tout, reste en solution. Si, au lieu que l'acide citrique soit en excès au début de l'expérience, c'est le perchlorure de fer qui est en excès, tout le fer est précipité et la solution devient incolore. La précipitation complète du fer dans ce cas est due, sans aucun doute, à la formation d'un citrate de fer basique insoluble.

Avec l'acide tartrique, les réactions sont différentes. L'addition de la craie à une solution chaude d'acide tartrique contenant de l'oxide de fer ou de l'alumine précipite ces bases même en présence d'un excès d'acide tartrique. Le tartrate de chaux, précipité d'abord par une très-petite addition de craie est de couleur jaune, même lorsqu'il n'y a que peu de fer dans la liqueur; à la fin de l'opération, après une suffisante addition de craie, la solution est tout à fait incolore, neutre et contient à peine une trace de fer.

A froid, les réactions de l'acide citrique et des sels ferriques sont les mêmes qu'à chaud.

Si le fer est en petite quantité, la totalité reste en solution; s'il est en excès, le tout est précipité; la solution se trouve neutralisée par la craie. Les solutions tartriques de fer sont aussi neutralisées à froid par la craie. Lorsqu'elles ne contiennent qu'une petite quantité de fer, il s'en précipite un peu en même temps que le tartrate de chaux, mais la plus grande partie reste en solution; si elles en contiennent un excès, le tout est précipité. L'excès de fer sufisant pour déterminer cette dernière réaction est moindre qu'avec l'acide citrique. L'affinité du tartrate de chaux pour le fer est remarquable; le tartrate de chaux qui a cristallisé au sein d'une sollution ferrique, est jaunâtre, même lorsque la solution contient très-peu de fer et est fortement acide.

Les sels ferreux (ce fait est bien connu) ne sont pas précipités à froid par la craie; le sulfate de protoxyde même n'est pas précipité par une longue ébullition si l'on opère à l'abri de l'air; la solution, dans ce cas, reste quelque peu acide.

En présence de l'acide tartrique, le sulfate ferreux n'est pas non plus précipité à froid par la craie à froid; mais, à la température de l'ébullition, la craie détermine un précipité bleuâtre contenant évidemment du fer. Cependant une quantité considérable de fer reste en solution, formant un liquide acide d'une couleur olivâtre qui n'est pas précipitable par une nouvelle ébullition si l'on évite l'accès de l'air.

Les sels ferreux, en présence de l'acide citrique, ne sont pas précipités par la craie, soit à froid, soit à la température de l'ébullition.

On voit, d'après ce qui précède, que les liqueurs citriques contenant des sels ferreux ou ferriques peuveent être traitées à froid, ou même à la température de l'ébullition, avec un excès de craie sans qu'il y ait précipitation du fer; mais qu'avec des liqueurs tartriques la précipitation du fer à la température de l'ébullition est complète si les sels de fer sont au maximum, et partielle s'ils sont au minimum. L'alumine paraît se comporter avec les acides citriques et tartriques de la même manière que les sels de fer au maximum.

Il est bon, maintenant, d'examiner comment se comporte l'acide phosphorique dans les liqueurs tartriques et citriques, car on le rencontre comme le fer et l'alumine dans les vieilles liqueurs citriques et tartriques. Les acides citrique, tartrique et phosphorique sont séparément neutralisés avec facilité à l'aide de la craie; mais si l'acide phosphorique est mélangé avec de l'acide citrique ou de l'acide tartrique, on peut le faire bouillir pendant très-longtemps avec de la craie sans arriver à le neutraliser. La solution, dans ce cas, contient du phosphate acide de calcium. Si l'on sépare cette solution du précipité, qu'on la neutralise, avec de la soude, et qu'on la fasse bouillir de nouveau, on constate qu'elle redevient acide surtout si on l'a additionnée d'un peu de chlorure de calcium. Cette acidification est probablement due à un dédoublement des phosphates en phosphates acides et basiques (1).

L'acide tartrique mêlé avec du chlorure ferrique et de l'acide phosphorique n'est pas neu-

(1) *Journal of the Chemical Society*, 1873, p. 983.

tralisé complétement par la craie, même après une longue ébullition; cependant l'acidité, dans ce cas, peut devenir très-faible; la solution contient une petite quantité de phosphate acide, mais pas une trace de fer. L'acide tartrique mélangé de sulfate ferreux et d'acide phosphorique n'est pas neutralisé par une longue ébullition avec de la craie dans un récipient fermé; la solution, dans ce cas, est très-acide et contient une proportion notable de fer et un peu d'acide phosphorique. L'acide tartrique, mélangé avec de l'alun de potasse ou du sulfate d'alumine et de l'acide phosphorique, se comporte comme avec les sels ferriques si l'acide phosphorique est en excès par rapport à l'alumine; mais, si l'alumine est en excès, la neutralisation se produit avec la craie au bout de très-peu de temps à une température voisine de l'ébullition. Dans le cas des sels ferriques, nous n'avons pas réussi à obtenir la même neutralisation rapide en augmentant la proportion de fer par rapport à l'acide phosphorique.

Ces réactions des solutions tartriques contenant du fer, de l'alumine et de l'acide phosphorique, expliquent les faits observés lorsque l'on traite par la craie (selon le mode de purification ordinairement employé dans les manufactures d'acide tartrique) des liqueurs tartriques anciennes. Ce traitement avec la craie, continué longtemps, donne toujours une liqueur très-acide contenant des sels ferreux en quantité considérable, mais très-peu de sels ferriques ou d'alumine ou d'acide phosphorique. Dans une expérience quantitative, sur une grande échelle, on trouva que la liqueur de rebut, contenant toutes les matières non précipitées par la craie, retient en solution 30.1 pour 100 du fer, 1.02 pour 100 d'alumine et 5.58 pour 100 de l'acide phosphorique existant primitivement dans la vieille liqueur. Le traitement avec la craie élimine donc une quantité assez notable de fer, mais presque pas d'alumine ou d'acide phosphorique; il s'ensuit donc que ces deux dernières substances s'accumulent continuellement dans les liqueurs tartriques. L'acidité considérable des liqueurs de rebut obtenues par précipitation avec la craie est probalement due en moyenne partie aux sels ferreux et aux phosphates qu'elle contient. Les sels ferreux, dans les liqueurs tartriques, sont probablement formés par l'action réductrice de l'acide tartrique à une température élevée. L'acide citrique, mélangé avec un sel ferrique et de l'acide phosphorique, donne une solution de laquelle le fer n'est point précipité à l'ébullition avec un excès de craie et qui reste plus fortement acide et d'une manière plus permanente que la solution tartrique correspondante. Si l'on substitue l'alumine au fer, la solution reste aussi acide après avoir été chauffée longtemps avec de la craie, même lorsque l'alumine est en tel excès qu'elle produirait une neutralisation rapide dans le cas de l'acide tartrique. La solution, après avoir été portée à l'ébullition avec de la craie, contient beaucoup d'alumine ou d'acide phosphorique. On voit, d'après ce qui précède, que les liqueurs citriques peuvent être plus effectivement purifiées par précipitation avec la craie que les liqueurs tartriques. Avec l'acide citrique, la totalité du fer, *ferrique* ou *ferreux*, peut être éliminée par un tel traitement ainsi qu'une proportion considérable d'alumine et d'acide phosphorique. C'est déjà ce qu'on avait constaté dans les manufactures où l'on avait observé qu'il y avait une moins grande accumulation d'impuretés dans les liqueurs citriques, même après un travail de plusieurs années, que dans les liqueurs tartriques.

L'élimination des impuretés des liqueurs citriques n'a lieu cependant qu'aux dépens de cet acide; le fer, en effet, n'est point précipité par la craie et ne reste dans les liqueurs de rebut que parce qu'il forme un composé soluble avec l'acide citrique. En un mot, plus grande sera la proportion d'impuretés à éliminer, plus grande sera la perte d'acide citrique lorsque l'on traitera les liqueurs avec de la craie.

Nous avons aussi observé les réactions suivantes des sels ferriques et de l'alumine dans les acides tartrique et citrique en présence de l'acide phosphorique. Lorsque l'on ajoute de l'acide phosphorique à une solution étendue et fraîchement préparée de chlorure de fer jusqu'à ce que le liquide devienne incolore, il ne se produit aucun précipité, mais, en chauffant, il se manifeste une légère opalescence vers 40-50 degrés, et, à la température de l'ébullition, il se forme un précipité considérable de phosphate ferrique; par refroidissement ce précipité se dissout lentement et donne un liquide opalescent. Si la solution contient un excès de chlorure ferrique, aucun trouble ne se produit à l'ébullition; un excès notable d'acide phosphorique n'empêche pas cependant la précipitation.

Si l'on ajoute de l'acide tartrique en petite quantité à une solution de chlorure ferrique, contenant juste assez d'acide phosphorique pour être incolore, l'acide tartrique produira un précipité à froid qui augmentera beaucoup par l'ébullition.

Si l'on mélange du chlorure ferrique avec une proportion considérable d'acide tartrique, et qu'on ajoute un excès de phosphate de soude, il ne se forme aucun précipité si les solutions sont très-concentrées et froides; mais, en diluant et en portant à l'ébullition, on détermine la précipitation du phosphate ferrique; si le phosphate de soude est en excès, par rapport au fer, on peut ajouter de grandes quantités d'acide tartrique sans empêcher la précipitation lorsqu'on étend d'eau ou qu'on porte à l'ébullition; mais, avec une plus petite proportion de phosphate, on obtient des solutions qui ne précipitent pas. Dans toutes les expériences citées plus haut, la substitution d'une petite quantité d'acide citrique à l'acide tartrique suffit pour empêcher la précipitation. Un mélange de sulfate d'alumine et d'acide phosphorique est précipité à l'ébullition, mais seulement lorsque la solution est très-étendue; le précipité se redissout rapidement à froid si l'ébullition n'a pas été continuée trop longtemps. La précipitation est empêchée aussi bien par l'acide tartrique que par l'acide citrique, mais il faut moins d'acide citrique que d'acide tartrique pour produire ce résultat (1). Si on mélange du sulfate d'alumine avec une petite quantité d'acide tartrique, et qu'on ajoute un excès de phosphate de soude, il ne se produit aucun précipité si la solution est concentrée; mais, si on étend largement d'eau et qu'on porte à l'ébullition, ou si l'on ajoute de l'acétate de soude, la précipitation a lieu. Lorsque l'acide tartrique est ajouté au mélange en quantité notable, la solution ne précipite dans aucune des conditions précédentes, mais il faut sept fois moins d'acide citrique pour produire le même effet.

Un mélange d'alun de potasse et d'acide phosphorique en excès est précipité par une addition de sel de Seignette, mais le citrate de potassium est sans action sur un tel mélange.

On voit, d'après tout ce qui précède, que l'acide tartrique ou les tartrates s'opposent à la précipitation des phosphates de fer ou d'alumine en solution avec une énergie peu considérable, et que l'acide citrique et les citrates, au contraire, possèdent la propriété d'empêcher la précipitation à un degré beaucoup plus élevé.

DEUXIÈME PARTIE (2).

J'ai à vous parler de deux fabrications qui se trouvent fréquemment réunies, bien qu'elles diffèrent essentiellement l'une de l'autre en un grand nombre de points. Pour traiter le sujet complétement, je dois m'astreindre à une très-grande concision, si je veux faire entrer les faits principaux dans le cadre d'une seule communication. Il y a quelques mois, j'ai exposé devant la Société chimique une série de Notes de laboratoire sur la chimie des acides citrique et tartrique. Dans ces Notes, je m'attachais spécialement à décrire les procédés d'analyse qui conviennent pour l'examen des matières et produits divers des deux fabrications. On trouvera ce travail dans le Journal de la Société pour le mois d'octobre 1875 (voir la 1re partie). Je me propose actuellement de négliger autant que possible cette partie du sujet et de traiter principalement de la chimie générale de la fabrication.

L'acide citrique nous est connu comme acide distinct depuis l'époque où il fut isolé par Scheele du jus de citron. On le rencontre dans un grand nombre de sucs végétaux, et on l'obtient pour les besoins industriels de trois espèces du genre *citrus*, savoir : le citron, la bergamotte et le limettier (*C. Limetta*). Le jus de citron (dont est fait pour les trois quarts l'acide citrique anglais) nous vient, à l'état concentré, de Sicile. Le suc concentré de bergamotte se prépare sur la côte de Calabre, au sud de l'Italie, et est exporté de là ou de Messine. Le suc de limettier concentré nous arrive en petite quantité de Montserrat et la Dominique, faisant partie des petites Antilles. Les navires ont apporté en Angleterre, pendant l'année 1875,

(1) Un mélange d'acide phosphorique et de sulfate d'alumine n'est pas précipité à froid par l'acétate de soude lorsque l'alumine est en excès; cette réaction est bien connue dans le cas des sels ferriques.

(2) Lue à la Société des arts.

1,800 pipes (1) au moins de suc de citron et de bergamotte, et peut-être 2,000. Sur ce nombre, il y en avait 500 de bergamotte.

Outre le jus employé pour la fabrication de l'acide citrique, on en exporte une quantité bien plus considérable à Liverpool et à Glascow pour les besoins des imprimeurs sur calicots. En 1875, 100 pipes environ de jus de limettier ont été appliquées à la fabrication de l'acide citrique.

Le jus de citron concentré de Sicile s'obtient des fruits tombés et plus ou moins endommagés qui ne pourraient pas être embarqués comme citrons vendables; c'est avec ces fruits avariés qu'on prépare l'essence et le jus. Les citrons, après avoir été pelés, sont entassés dans des paniers flasques, à ouverture très-petite, que l'on place les uns au-dessus des autres de façon que chaque ouverture soit fermée par le fond du panier supérieur; puis on soumet le tout à une presse à vis. Il faut, en moyenne, 13,000 citrons pour fournir une pipe de jus brut. On opère la concentration dans une bassine en cuivre, à feu ouvert, et l'on fait bouillir le jus jusqu'à ce qu'il marque, étant refroidi, 60 degrés au citromètre. Dans cet instrument, 1 degré équivalant à 0.004 du poids spécifique, 60 degrés représentent 1.24 de ce même poids. Le jus concentré bouillant est transvasé dans les pipes en passant par une toile, et se trouve prêt pour l'exportation.

Passons immédiatement à la composition du jus. Le moyen qu'on emploie en Sicile pour essayer le jus brut est on ne peut plus grossier. On met dans un verre allongé du carbonate solide d'ammoniaque et l'on y verse dessus une certaine proportion de jus; on juge de la qualité de celui-ci d'après la hauteur qu'atteint l'effervescence dans le verre. En Angleterre, on fait aussi des achats de jus en prenant pour base son acidité. L'acide libre dans le jus est exprimé en onces d'acide citrique par gallon (4 lit. 54); mais il faut remarquer que, dans les analyses commerciales, cet acide citrique est considéré comme ne contenant qu'une demi-molécule d'eau (poids atomique : 201), tandis que l'acide citrique cristallisé ordinaire renferme en réalité une molécule entière (poids atomique : 210). Dans notre exposé, nous prendrons pour l'acide citrique en jus l'expression de l'acide cristallisé ordinaire.

On connaît deux sortes bien marquées de jus de citron; la première possède une forte acidité et ne contient qu'une très-petite proportion d'acides organiques en combinaison; la seconde est d'une faible acidité et renferme une quantité beaucoup plus grande d'acides combinés. Le jus brut que l'on retire en Angleterre de citrons de qualité supérieure appartient à la première sorte; il contient environ 12 onces (l'once est de 28^{gr}.34) d'acide libre par gallon, et les acides organiques combinés n'y forment que 2 $^1/_2$ pour 100 de la totalité des acides organiques existants. Le jus pressé en Sicile et qui provient de jus inférieurs a une acidité bien moindre. Les jus extraits en novembre ne donnent que 9 onces environ d'acide libre, et cette proportion descend même jusqu'à 6 onces quand on fait l'opération vers la fin d'avril; les acides organiques combinés forment toutefois jusqu'à 7 ou 9 pour 100 de la totalité des acides. Le jus concentré qui vient de Sicile est caractéristiquement semblable à celui que nous avons mentionné en dernier lieu, la concentration augmentant un peu, en réalité, la proportion des acides combinés. Cependant, on rencontre, de temps à autre, du jus concentré semblable à celui que l'on obtient du jus extrait en Angleterre (2).

On regarde le jus concentré de citron comme étant d'une qualité type, lorsqu'il renferme 64 onces d'acide citrique nominal, c'est-à-dire 66.87 onces d'acide cristallisé par gallon. Autrefois, l'acidité montait ordinairement jusqu'à 71 ou 72 onces de l'acide cristallisé; mais aujourd'hui elle est souvent au-dessous de 62 onces. La moyenne actuelle est environ de 63 onces. Le jus concentré contient généralement 7 à 8 onces d'acide organique en combinaison (compté comme citrique) par gallon, montant à environ 10 pour 100 de la totalité des acides organiques. Quand on conserve du jus concentré, il s'y forme ordinairement un dépôt de citrate de calcium qui est souvent considérable.

---

(1) La pipe contient 480 litres, en moyenne.

(2) Du jus extrait en Angleterre et concentré dans le laboratoire a donné un produit qui ne marquait que 49 degrés au citromètre, et qui renfermait 68.9 onces d'acide libre, et 2.26 onces d'acides combinés, quantité équivalente à 3.2 pour 100 de la totalité des acides.

Le jus concentré de bergamotte a un poids spécifique supérieur à celui du jus de citron, mais son acidité est moindre ; il renferme, en moyenne, 51 onces d'acide cristallisé par gallon. L'acidité étant plus faible, la proportion de ses acides combinés est plus forte. Celle ci est par gallon d'environ 7 à 8 onces, et elle est de 12 à 13 pour 100 par rapport à la totalité des acides. Le jus de bergamotte, contre lequel les fabricants d'acide citrique ont un préjugé, est très-communément mélangé avec le jus de citron et vendu comme tel. Je suis moins bien renseigné sur le jus du limettier (*citrus limetta*), mais il paraît avoir des caractères analogues à ceux du jus de citron. Le jus brut de Montserrat a une acidité moyenne d'environ 12 onces par gallon et renferme une proportion d'acides combinés égale à environ 5 pour 100 de la totalité des acides. Le jus concentré de ce genre diffère beaucoup du jus concentré de citron ou de bergamotte ; c'est un fluide très-épais et visqueux. Le poids spécifique moyen du jus de Montserrat concentré est de 1,32 et son acidité est égale à 93 onces ; parfois, ce jus donne une acidité qui monte jusqu'à 112 onces, et je me suis laissé dire qu'on y avait observé des cristaux d'acide citrique. Deux échantillons de jus de Montserrat m'ont fourni en moyenne 8.6 onces d'acide combiné par gallon, quantité égale à 7.36 pour 100 de la totalité des acides. Un jus très-acide de la Dominique en renfermait 4.6 onces par gallon ou 3.93 pour 100.

Nous n'avons parlé jusqu'à présent que de l'acide organique, considéré en masse, qui se trouve dans le jus ; mais il est bien évident qu'il importe beaucoup de constater jusqu'à quel point cet acide est de l'acide citrique. Il n'y a aucune difficulté à déterminer la quantité des acides dans les jus qui donnent des sels insolubles de calcium, et comme l'acide citrique est, nous le croyons, le seul acide dans le jus qui ait cette propriété, la méthode se réduit pratiquement à une détermination d'acide citrique. Si l'on examine le jus de cette manière, on trouve qu'il se divise en deux classes. Dans le jus extrait en Angleterre, — la sorte qui montre une forte acidité et une proportion faible d'acides combinés, — il paraît que 1 pour 100 de tous les acides organiques forme un sel soluble de calcium et n'est donc pas de l'acide citrique. D'un autre côté, une seule analyse d'un jus brut de Sicile a fourni 8.3 pour 100 d'acides organiques non précipitables. Ce résultat concorde avec celui que l'on obtint du jus concentré de Sicile, car la moyenne de plusieurs analyses donna 8.5 pour 100 d'acides non précipitables. Cependant, ces proportions sont très-variables, et j'ai rencontré des jus concentrés qui contiennent au minimum 5.4, et au maximum 11.2 d'acides non précipitables pour 100 de la totalité des acides. Les manufacturiers savent aussi très-bien que les jus diffèrent souvent de qualité, suivant les saisons. Deux analyses de jus concentré de bergamotte m'ont donné 11.9 pour 100 d'acide non précipitable ; trois analyses de jus brut de limettier (*citrus limetta*) m'ont fourni 8.8, et quatre analyses de la même sorte de jus concentré 11.3 pour 100 d'acides donnant lieu à des sels solubles de calcium. On a supposé naturellement que le mode grossier de concentrer le jus que l'on emploie en Sicile et dans les Antilles doit détruire une portion d'acide citrique et introduire à sa place des acides plus simples ; car les chiffres que nous venons de citer n'indiquent point que les acides non précipitables augmentent beaucoup pendant la concentration et qu'ils se trouvent en quantité notable dans le jus brut. Des acides autres que l'acide citrique que l'on rencontre dans le jus, une petite proportion se compose d'acides acétique, formique et homologues, mais la part de beaucoup la plus large consiste en acides non volatils. Plusieurs ouvrages mentionnent l'acide malique comme étant un constituant du jus de citron, mais ils ne donnent aucune preuve de son existence. Cependant M. Howard m'a dit en avoir obtenu une grande quantité d'un échantillon de jus de bergamotte. Je pense que d'autres acides, outre l'acide malique, sont généralement présents dans le jus.

Après avoir constaté maintes fois la proportion d'acide précipitable dans le jus, il est important de rechercher comment ce mode direct de détermination concorde avec l'évaluation que l'on fait habituellement du jus en se basant sur son acidité ? Dans le cas du jus de citron, on arriverait par la précipitation à un résultat qui différerait de 2 à 3 pour 100, en plus ou en moins, de celui que l'on calcule d'après l'acidité. Dans deux analyses de jus de bergamotte, les deux méthodes ont fourni des résultats à peu près concordants. D'autre part, avec le jus de limettier (*citrus limetta*) brut ou concentré, l'acide précipitable est toujours au-dessous de celui qui est estimé d'après l'acidité et même de 3 à 7 pour 100, au moins. J'ai en-

tendu dire par un fabricant qui employait le jus de limettier concentré, que ce jus ne fournit jamais un aussi bon rendement d'acide citrique que le jus de citron, — résultat de l'expérience qui est entièrement d'accord avec l'énoncé ci-dessus. Des deux méthodes employées pour évaluer le jus, celle de la précipitation de l'acide en sel de calcium est sans contredit la plus exacte.

Le procédé pour préparer l'acide citrique avec le jus est aujourd'hui exactement semblable à celui qu'employa Scheele dans ses premières recherches ; les perfectionnements qu'on y a apportés depuis sont purement mécaniques. Le jus concentré, étendu d'eau, est d'abord neutralisé par de la craie, et l'opération est facilitée par l'emploi de la chaleur. Le citrate de chaux résultant a un caractère mécanique qui est différent, suivant que le jus est ajouté à la craie, ou que la craie est ajoutée au jus. Dans le premier cas, la précipitation est immédiate et le précipité finement divisé ; dans le second, la précipitation est plus graduelle, et le citrate, en grains plus gros, est plus cristallin.

Le jus de citron concentré n'est jamais complétement neutralisé par la craie, pour si longtemps que l'on prolonge l'ébullition. Le tournesol ne peut ainsi servir à déterminer le point de saturation ; il est cependant facile de le constater en éprouvant une partie du mélange, au point de vue de l'acide, par une addition supplémentaire de craie, et, par rapport à l'excès de craie, au moyen de quelques gouttes d'acide. Dans les deux cas, l'effervescence donne l'indication cherchée. Quand on opère sur une grande échelle, la quantité d'acide non neutralisé est de 1 à 2 $^1/_2$ pour 100 de l'acidité du jus. On a proposé de compléter la neutralisation avec de la chaux éteinte. Sans doute, on précipitera ainsi une nouvelle quantité d'acide citrique, mais comme il a été observé que la neutralisation complète occasionne la précipitation de beaucoup d'impuretés et de matières colorantes, les fabricants aiment mieux laisser la liqueur dans son état naturel de faible acidité. L'acide citrique pur est facilement et complétement neutralisé par la craie, les acides malique et aconitique ne le sont pas. Si l'acide citrique est mêlé avec de l'acide phosphorique et spécialement avec du phosphate de fer, il n'est pas non plus neutralisé quand on le fait bouillir avec de la craie. La présence de l'acide phosphorique, du fer, et probablement aussi des acides malique et aconitique étant certaine, il n'est pas difficile d'expliquer la neutralisation partielle du jus.

L'introduction des appareils à filtrer par le vide a apporté un important perfectionnement dans la fabrication de l'acide citrique et dans celle de l'acide tartrique ; leur emploi permet de laver les précipités avec beaucoup moins d'eau qu'autrefois, et ce point est surtout important dans le cas du citrate de chaux à cause de sa solubilité partielle dans l'eau. J'ai trouvé que le citrate de chaux cristallisé, préparé dans le laboratoire, avait une solubilité moyenne de 1 dans 1,180 d'eau à la température de 14° centigrades, et celle de 1 dans 1,730 parties d'eau à 90-100° centigrades. On sait, en effet, que le citrate est moins soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Un échantillon de citrate amorphe, préparé en ajoutant du jus à la craie, montra une solubilité plus forte, à savoir, 1 dans 707 à 18° centigrades, et 1 dans 1,123 à 100° degrés centigrades. Il est évident que le lavage du citrate occasionne une perte bien plus considérable, et l'on s'expose même par un temps chaud à la décomposition du produit si l'on n'effectue pas très-rapidement cette opération.

Le citrate de chaux, une fois lavé, est mêlé avec de l'eau et se trouve prêt à être décomposé au moyen de l'acide sulfurique ; il en résulte du sulfate de chaux (gypse) et de l'acide citrique libre. Il est un moyen pratique, excellent, de s'assurer si l'acide sulfurique a été ajouté en excès. La liqueur faible ayant été saturée de gypse, le chlorure de baryum indiquera la présence de l'acide sulfurique longtemps avant que cet acide soit véritablement en excès et devienne par conséquent peu utile. Les fabricants se servent pour cette vérification de chlorure de chaux ; ce produit, ajouté à de la liqueur saturée de gypse, ne fournit de précipité que lorsqu'il y a de l'acide sulfurique libre ; le précipité met un peu de temps à se former.

Le gypse résultant de la décomposition du citrate est lavé sur un filtre par aspiration, et les liqueurs d'acide citrique sont généralement évaporées dans des récipients en plomb de 40 centimètres environ de profondeur et chauffés à la vapeur. Les chaudières à cuire dans le vide peuvent servir pour concentrer les liquides citriques ou tartriques, mais elles con-

viennent mieux pour les liquides faibles que pour les solutions plus fortes évaporées pour cristallisation. Pendant l'évaporation, il se dépose beaucoup de gypse qui adhère au récipient; on décante la liqueur claire et l'on reprend la concentration. Les premières cristallisations donnent lieu à des granulations. La liqueur concentrée bouillante est versée dans une cuve munie d'un agitateur rotatoire que l'on maintient en mouvement pendant environ vingt-quatre heures, et l'acide se dépose en sel granuleux. On fait subir une nouvelle concentration à la liqueur-mère qui produit une seconde granulation. On peut obtenir des cristaux pour la troisième fois avec la seconde liqueur-mère. Le résidu liquide est généralement trop foncé et trop impur pour fournir une autre récolte de cristaux, et il est connu sous le nom de *liqueur vieille*. On peut considérer la granulation comme étant un grand progrès pratique sur l'ancienne méthode de cristalliser au repos, car l'acide citrique est séparé de la solution dans cinq fois moins de temps que par la cristallisation ordinaire. La granulation paraît avoir été introduite dans la fabrication vers l'année 1856.

Les sels blancs cristallisés d'acide citrique sont obtenus en faisant redissoudre le sel granulé; on le fait chauffer avec du charbon animal, et, après avoir filtré et clarifié la liqueur concentrée, on la fait cristalliser dans des auges en plomb de 7 centimètres environ de profondeur. La solubilité de l'acide citrique dans l'eau chaude est si différente de celle qu'il a dans l'eau froide qu'une solution chaude saturée se solidifie presque en refroidissant. Le noir animal dont on se sert doit être exempt de phosphate de chaux, et c'est pourquoi on lui fait subir un traitement préalable par l'acide hydrochlorique; sans cette précaution le phosphate passerait dans l'acide citrique.

L'acide citrique du commerce contient toujours une trace de plomb, à cause des récipients en ce métal dans lequel on pratique la plupart des opérations; si l'on veut avoir un produit pur qui n'en renferme pas, il faut avoir le soin d'opérer dans des poteries en grès.

La *liqueur vieille*, qui ne peut plus donner de cristaux d'acide citrique, est étendue d'eau et précipitée par la craie avec l'aide de la chaleur, absolument comme dans le cas du jus primitif. On obtient ainsi du citrate de chaux pur et net; on le décompose par l'acide sulfurique, comme d'ordinaire, et l'on ajoute l'acide citrique ainsi obtenu aux liqueurs générales. La liqueur vieille n'est jamais complétement neutralisée par la chaux. Il est possible que l'acidité soit due en partie à l'acide aconitique qui s'est formé pendant le chauffage prolongé des liqueurs acides citriques; il se peut aussi qu'elle soit causée par la présence dans la liqueur de phosphate de fer ou d'aluminium. Nous allons nous étendre un peu plus sur la dernière réaction.

La proportion d'acide citrique qu'on peut obtenir du jus, sous forme de cristaux, varie dans les différentes saisons suivant la qualité du jus employé. Il a été constaté dans les stations expérimentales d'Allemagne que le rapport de l'acide malique à l'acide tartrique n'est pas annuellement le même dans le raisin; que, dans les bonnes années, la proportion d'acide tartrique est forte et celle de l'acide malique faible, tandis que dans les mauvaises années c'est tout le contraire. On pourrait probablement observer de semblables variations dans le jus de tous les fruits, quoique ceux des régions tropicales et sous-tropicales soient moins sujets à ces différences. La plupart des ouvrages publiés de nos jours continuent à citer les résultats donnés par Samuel Parkes dans son essai de 1815, à savoir : que 20 gallons de jus (brut) de citron fournissent 10 livres d'acide citrique. En supposant que le jus contienne 12 onces d'acide par gallon, c'est un rendement de 66 pour 100 seulement qui accuse une perte d'un tiers d'acide. Dans le commerce, on accorde généralement 20 pour 100 de perte dans la fabrication de l'acide citrique, et ce chiffre peut être considéré comme une limite extrême que l'on n'atteint que dans les années où le jus est inférieur. Si l'acide citrique est évalué dans le jus d'après son acidité, on peut admettre que la perte dans la fabrication variera entre 12 et 20 pour 100, limites extrêmes qui dépendent surtout de la saison.

L'Angleterre a produit, en 1875, 300 tonnes environ d'acide citrique, et cette fabrication a subi récemment une diminution à cause du prix élevé du jus que l'on attribue à la maladie des citronniers; elle est encore, néanmoins, bien supérieure à celle d'autrefois, car on la trouve estimée dans le Dictionnaire de Muspratt (il y a plus de vingt ans) à 60 ou 80 tonnes par année. A l'exception de la fabrique de MM. Sturge, à Birmingham, la fabrication est limi-

tée aux environs de Londres, où l'on compte quatre usines de ce genre. Plusieurs pays étrangers fabriquent de l'acide citrique, mais aucun n'en importe en Angleterre.

Je passe immédiatement à la fabrication de l'acide tartrique.

L'acide tartrique fut obtenu pour la première fois, à l'état isolé, par Scheele, en 1769. Il se trouve, comme l'acide citrique, dans plusieurs sucs végétaux. Le raisin est la source d'où il a été toujours retiré sur une grande échelle. Les raisins contiennent une quantité considérable, mais variable, de tartrate acide de potasse, avec probablement une petite proportion de tartrate de chaux et quelque peu d'acide tartrique libre. Quand le jus du raisin a fermenté et que l'alcool s'est produit, le tartrate acide de potasse se sépare de la solution parce qu'il est insoluble dans l'alcool. Il se dépose sur les parois des barriques du tartrate acide de potasse et du tartrate de chaux, qui sont connus sous le nom de *tartre brut* (*argol*). En même temps, il se sépare un précipité volumineux qui est formé de ferment et des diverses matières en suspension dans le moût. Ce précipité, connu sous le nom de *lie*, renferme également une proportion considérable de tartrates qui se séparent de la solution par suite de la formation de l'alcool. Avec ces deux produits, tartre brut et lies, on prépare une sorte plus pure de bitartrate de potasse par le simple procédé de dissolution dans l'eau chaude et de cristallisation. La substance ainsi obtenue porte le nom de *tartre*, et elle est toujours plus ou moins colorée. Par une autre opération de raffinage, on obtient un produit incolore qui est désigné sous le nom de *crème de tartre*. Presque tout l'acide tartrique qui est fabriqué en Angleterre est tiré des tartres colorés ; on se sert également d'argols et de lies, mais en bien moindre quantité.

Les pays qui produisent du vin ne se livrent pas tous à la fabrication du tartre. Si le vin est plâtré, la quantité de bitartrate de potasse déposé pendant la fermentation est beaucoup moindre parce qu'il se forme à la place du tartrate de chaux, et, dans ces cas, les lies contiennent trop peu de bitartrate pour que l'extraction de ce produit soit rémunératrice. On effectue le plâtrage en écrasant avec les raisins du plâtre ou sulfate naturel de chaux calciné. Ce procédé est presque universellement pratiqué en Espagne, il est assez commun dans le midi de la France, dans quelques îles grecques, et dans le district de Marsala, en Sicile ; il n'est pas usité dans d'autres provinces de Sicile, en Italie, en Allemagne, et dans une grande partie de la France.

L'Italie exporte la presque totalité des tartres colorés qui sont employés en Angleterre ; il en vient une petite quantité de Bordeaux et de Marseille, qui expédient surtout de la crème de tartre. Le chiffre des importations de tartre, relevé dans les registres des douanes pour l'année 1875, s'élève à 6,765 barriques, et, sur ce nombre, 2,295 contenant en moyenne partie de la crème ont été expédiés de Bordeaux et de Marseille. Le poids du tartre coloré qui a été importé pourrait être évalué, d'après ces données, à 2,000 ou 2,500 tonnes. La quantité de tartre employé, calculée d'après l'acide tartrique fabriqué, serait environ de 1,650 tonnes. Il est bon, toutefois, de remarquer que le tartre ne sert pas exclusivement à la fabrication de l'acide tartrique, et que les renseignements puisés dans les bulletins d'entrée sont sujets, en plus ou en moins, à de très-sérieuses erreurs. Outre les tartres et les tartres bruts (argols), on importe des lies de vin d'Espagne, d'Italie, de France et de Grèce. On emploie chaque année, en Angleterre, environ 1,400 tonnes de lie de vin pour la fabrication de l'acide tartrique.

La meilleure classe des tartres colorés consiste en bitartrate de potasse presque pur; ces tartres, tels que ceux de Messine, renferment 76 pour 100 environ d'acide tartrique dont 1 $^1/_2$ à 3 $^1/_2$ se trouvent sous la forme de tartrate de chaux. Le bon tartre ordinaire, comme celui de Naples (Saint-Antimo), contient 74 à 75 pour 100 d'acide tartrique, le tartrate de chaux étant dans la proportion de 3 à 4 $^1/_2$. Le tartre de Vinaccia est de qualité inférieure; on le prépare, dans beaucoup de districts, avec les pellicules et la matière solide des raisins qui restent après le pressage; il renferme 70 à 73 pour 100 d'acide tartrique, et 5 à 7 pour 100 se trouvent à l'état de tartrate de chaux. Le tableau ci-après montre la composition détaillée de deux échantillons de tartre excellent de diverses sortes. La potasse a été calculée, dans ces analyses, d'après l'acidité du tartre.

Le tartre brut ou argol, étant un produit naturel et non fabriqué, se compose d'éléments plus nombreux et plus variés que le tartre. Les qualités supérieures de l'argol sont égales à

celles du tartre, tandis que les sortes très-inférieures ne valent guère mieux que les lies de vin. L'acide tartrique y varie de 40 à 70 pour 100, et s'y trouve toujours et surtout sous la forme de bitartrate de potasse. Le soufre, qui est un élément assez fréquent de sa composition, provient du soufrage des barils qu'on a l'habitude de pratiquer.

Composition détaillée du Tartre.

	TARTRE	
	DE MESSINE	DE SAINT-ANTIMO
Acide tartrique sous forme de tartrate acide	74.05	69.34
Acide tartrique sous forme de tartrate neutre	2.60	4.66
TOTAL DE L'ACIDE TARTRIQUE	76.65	74.00
Sable	0.140	0.425
Silice	0.055	0.130
Oxyde ferrique	0.053	0.086
Alumine	0.021	0.092
Acide phosphorique	0.041	0.068
Chaux	1.081	1.778
Magnésie	0.025	0.041
Potasse	(23.236)	(21.773)
Acide tartrique anhydre	67.408	65.120
Eau de combinaison	5.688	6.396
Eau, matière végétale et matière non définie	2.252	4.091
TOTAL	100.000	100.000

La lie, comparée au tartre ou à l'argol, représente une source très-inférieure d'acide tartrique. Elle contient un fort volume de matière végétale et toutes les ordures qui se sont accumulées dans les procédés de récolte qui ne se font pas remarquer par leur propreté. On s'est beaucoup servi des lies comme engrais, et leur emploi général, comme matière première d'acide tartrique, paraît être d'une date comparativement récente. La composition des lies varie considérablement suivant que le vin a été plâtré ou non. Le tableau suivant montre la composition moyenne des lies provenant de divers pays, considérée spécialement sous le rapport de l'acide tartrique qu'elles contiennent et des formes de combinaison de cet acide :

Composition générale des Lies.

	ACIDE TARTRIQUE SOUS FORME		TOTAUX DE L'ACIDE TARTRIQUE
	DE BITARTRATE DE POTASSE	DE TARTRATE DE CHAUX	
Lies italiennes (33 échantillons)	24.1	6.1	30.2
Lies grecques (14 échantillons)	19.9	11.8	31.7
Lies françaises (9 échantillons)	17.3	6.0	23.3
Id. (30 échantillons)	5.3	20.5	25.8
Lies espagnoles jaunes (59 échantillons)	8.7	18.2	26.9
Lies espagnoles rouges (17 échantillons)	8.8	17.4	26.2

Dans les lies non plâtrées, l'acide tartrique existe surtout à l'état de bitartrate de potasse;

dans celles qui ont été plâtrées, l'acide tartrique est en combinaison avec la chaux. Les lies françaises ont été divisées en deux classes : les unes sont plâtrées et les autres ne le sont pas. Les lies plâtrées renferment du gypse, résidu du plâtre employé. On rencontre de temps à autre une quantité considérable de carbonate de chaux dans les lies d'Espagne, et la résine n'est pas rare dans les lies qui nous viennent des îles de la Grèce. Les lies espagnoles sont quelquefois très-altérées avec de la terre du pays, silicate naturel d'alumine et de magnésie que l'on emploie pour éclaircir les vins. Le tableau suivant montre la composition détaillée de trois sortes de lies. Les lies I et II sont incontestablement plâtrées; les lies III ne le sont pas :

Composition détaillée des Lies.

	I LIES FRANÇAISES	II LIES ESPAGNOLES	III LIES ESPAGNOLES
Acide tartrique sous forme de tartrate acide	4.48	5.27	22.66
Acide tartrique sous forme de tartrate neutre	21.34	19.13	11.67
TOTAL DE L'ACIDE TARTRIQUE	25.82	24.40	34.33
Eau à 100 degrés	11.305	10,694	9,750
Sable	4,600	4.900	4.730
Silice	2.130	1.960	
Oxyde ferrique	0.394	0.351	0.214
Alumine	0.844	0.832	0,578
Acide phosphorique	0.527	0.486	0.569
Chaux	10.567	10.600	4.514
Magnésie	0.327	0.363	0.209
Potasse	1.868	2.123	(7.115) (1)
Soude	0.100	0.060	.....
Acide sulfurique	4.566	5.729	.....
Chlore	0.040	0.042	.....
Acide carbonique	0.435	0.388	.....
Acide tartrique anhydre	22.721	21.472	30.210
Eau combinée	5.904	5.552	4.159
Matière végétale	33.672	34.448	(37.952)
	100.000	100.000	100.000

La matière végétale dans les lies contient une proportion considérable d'azote.

Avant de quitter le sujet des lies, nous comparerons la proportion d'impureté qu'elles contiennent avec celle que l'on rencontre dans le tartre. L'alumine, l'oxyde ferrique et l'acide phosphorique constituent trois sortes d'impuretés qui sont préjudiciables au fabricant d'acide tartrique. Le tableau suivant montre la proportion de ces impuretés dans les lies et dans le tartre par 1.000 parties d'acide tartrique présent. (Voir le tableau ci-après, p. 619.)

Un coup d'œil jeté sur ces chiffres montre tout d'abord l'infériorité des lies comme source d'acide tartrique. Dans l'extraction de l'acide, les impuretés que nous avons mentionnées se trouvent en grande partie dissoutes, et sont l'occasion de beaucoup d'ennuis et de pertes, comme nous allons le voir.

Plusieurs méthodes indirectes sont ordinairement pratiquées pour faire l'analyse commerciale du tartre et de l'argol; nous les avons décrites dans le Mémoire publié dans le *Journal de la Société chimique*. Par le moyen de ces méthodes indirectes, on peut évaluer exactement

(1) Ce chiffre est calculé d'après l'acidité.

l'acide tartrique que contient du tartre de bonne qualité, mais il est impossible de déterminer d'une manière précise l'acide tartrique que renferment les lies et les tartres bruts (argols) de qualité inférieure. J'ai recommandé pour l'analyse de ces dernières matières une méthode directe qui est basée sur la conversion de tout l'acide tartrique en tartrate neutre de potasse et sur la séparation consécutive de celui-ci sous la forme de bitartrate de potasse. Tant qu'on ne se servira pas d'une méthode directe et certaine pour l'analyse des lies, leur emploi sera restreint et peu satisfaisant, parce que les méthodes ordinaires d'analyse, d'après lesquelles ces lies sont achetées, donnent des résultats qui indiquent des quantités d'acide tartrique supérieures de 10 à 15 pour 100 à celles qui existent réellement.

Impuretés présentées par 1000 parties d'acide tartrique.

	TARTRE		LIES		
	MESSINE	SAINT-ANTIMO	ESPAGNOLES	ESPAGNOLES	FRANÇAISES
Oxyde ferrique	0.69	1.16	6.23	14.38	15.26
Alumine	0.27	1.24	16.84	34.10	32.69
Acide phosphorique	0.53	0.92	16.57	19.91	20.41
TOTAL	1.49	3.32	39.64	68.39	68,36

Après avoir traité des matières employées, nous passons aux procédés de fabrication qui ont été un peu changés depuis la découverte de Scheele. Ce chimiste se contentait de neutraliser le tartre avec la craie et ne précipitait ainsi que la moitié de l'acide tartrique, puis il décomposait le tartrate de chaux ainsi obtenu avec de l'acide sulfurique, absolument comme dans le cas de l'acide citrique. Le premier perfectionnement apporté paraît avoir été la substitution de la chaux à la craie; par ce moyen, on retirait du tartre une plus grande quantité de tartrate de chaux, mais l'opération ne donnait pas des résultats complets, parce que la potasse caustique produite tenait du tartrate de chaux en solution. Lowitz (cité dans le Dictionnaire d'Aikin, 1807) suggéra alors l'emploi du chlorure de chaux pour décomposer le tartratre neutre de potasse qui était formé par l'action de la chaux et précipita ainsi la seconde moitié de l'acide tartrique. Cette méthode a été largement pratiquée et laisse chimiquement peu de chose à désirer. M. Desfosses aurait été le promoteur de l'emploi du sulfate hydraté de chaux que l'on a toujours sous la main, puisque c'est un produit de la fabication de l'acide tartrique, et ce procédé est, je crois, celui qui est aujourd'hui universellement adopté en Angleterre. C'est pourquoi j'ai été très-surpris de trouver dans le rapport d'Hofmann, sur l'Exposition de 1863, les lignes suivantes : « Quelques fabricants ont essayé de décomposer le tartrate neutre potassique par le sulfate calcique, mais cette méthode occasionne une perte considérable de tartrate de chaux qui reste dissous dans le sulfate de potasse. »

Le système suivi en Angleterre consiste à ajouter graduellement le tartre à un mélange bouillant d'eau et de blanc d'Espagne, jusqu'à ce que ce dernier soit absorbé et que le tartre soit neutralisé. On ajoute ensuite une quantité suffisante de gypse mouillé pour décomposer le tartrate neutre de potasse, et l'on a soin d'agiter le tout pendant quelque temps. Le résultat donne un précipité dense de tartrate cristallin de chaux (mêlé avec toutes les matières insolubles du tartre primitif) et une solution de sulfate de potasse colorée, légèrement alcaline et contenant du sulfate de chaux en solution.

Il est très-vrai que cette liqueur de sulfate de potasse renferme de l'acide tartrique en solution, mais cet acide ne s'y trouve pas, comme le disent les livres, à l'état de tartrate de chaux dissous dans du sulfate de potasse : il y est simplement comme résidu de tartrate neutre de potasse qui a échappé à l'action décomposante du gypse. Dans le fait, si l'on ajoute un acide à cette liqueur de sulfate de potasse, il se produit au repos un précipité de bitartrate de potasse, et c'est là le moyen le meil'eur et le plus exact de déterminer la quantité d'acide tar-

trique qui peut s'y trouver, le bitartrate de potasse étant insoluble dans une solution de sulfate de potasse. Bien que l'action du gypse ne soit pas tout à fait parfaite, on peut avec des soins la rendre presque complète, et les avantages de l'emploi de cette substance sont certainement plus grands que ses désavantages.

On concentre par l'ébullition la solution de sulfate de potasse et on la laisse cristalliser; le sulfate brut de potasse qui résulte de l'opération est un des produits importants de la fabrication de l'acide tartrique. Le sel brut contient 90 pour 100 environ de sulfate réel de potasse, avec des impuretés qui consistent principalement en eau, gypse, carbonate de chaux en petite quantité et matière organique. Si la décomposition a été mal conduite, les tartrates et les carbonates pourront exister en proportion notable.

Il n'est pas possible au manufacturier de recouvrer toute la potasse qui se trouve dans le tartre. Certaines lessives de tartrate de potasse sont trop faibles pour payer les frais de la concentration, et il reste toujours au fond de la potasse avec le tartrate de chaux qui passe dans les liqueurs acides tartriques. En somme, je ne pense pas qu'on récupère plus de 80 pour 100 de la potasse existant dans le tartre, et cette évaluation est probablement trop élevée. En supposant toutefois qu'elle soit de 90 pour 100, la quantité de sulfate de potasse produite l'année dernière dans les fabriques d'acide tartrique d'Angleterre s'élèverait à 745 tonnes environ.

Après avoir lavé le tartrate de chaux sur un appareil à filtrer par le vide, on le mélange avec de l'eau et on le décompose par l'acide sulfurique. Le moyen de reconnaître si l'acide sulfurique est en excès, et les procédés d'évaporation, de granulation, etc., sont tout à fait semblables aux méthodes que l'on emploie dans le cas de l'acide citrique; il est inutile de les décrire de nouveau. Cependant il faut remarquer que la cristallisation finale de la liqueur claire se fait dans des bassins de plomb profonds, de 60 centimètres de hauteur, et non dans les plateaux employés pour l'acide citrique.

La liqueur-mère qui reste à la suite de trois cristallisations est précipitée avec du blanc d'Espagne, comme dans le cas de l'acide citrique, mais le résultat que l'on obtient est, sous certains rapports, très-différent. Si l'on traite avec de la craie une solution d'acide tartrique qui contient de l'oxyde ferrique ou de l'alumine, le fer et l'aluminium se précipitent en même temps que le tartrate de chaux; il suit de là que la précipitation par la craie ne débarrasse pas les liqueurs tartriques de ces subtances. Cependant, si le fer est à l'état ferreux, il en restera une forte partie dans la solution après qu'on aura fait bouillir celle-ci avec de la craie. Dans une expérience de laboratoire, j'ai traité de la manière ordinaire avec de la craie une liqueur vieille de compositon connue, et je n'ai réussi à précipiter par cette méthode de purification que 1 pour 100 d'aluminium, 3 $^1/_2$ pour 100 d'acide phosphorique et 30 pour 100 de fer. Or, il paraît que dans une fabrique d'acide tartrique où le fer, l'aluminium et l'acide phoshorique sont continuellement introduits dans le tartre, le blanc d'Espagne et peut-être le charbon animal employés, il se fait graduellement dans les liqueurs une accumulation d'aluminium et d'acide phosphorique qui augmente en proportion de l'impureté des matières en usage. Quand une fabrique est nouvellement établie, le mal n'est pas très-grand et ne se fait sentir qu'après quelques années. On est insensiblement forcé d'employer des quantités de plus en plus fortes d'acide sulfurique libre pour provoquer la cristallisation dans les liqueurs; cet excès d'acide sulfurique donne lieu à une plus grande décomposition d'acide tartrique pendant les évaporations, et il se produit de l'acide oxalique et d'autres acides qui chargent de plus en plus la vieille liqueur de matières inutiles. Celle-ci finit par résister à tout traitement; elle est épaisse, et, si on la pousse à la cristallisation, elle fournit de l'alun potassique et de l'acide oxalique, mais non de l'acide tartrique. Lorsqu'on l'analyse, on trouve qu'elle possède bien moins d'acide tartrique qu'on n'avait supposé, qu'elle contient une certaine quantité d'acide organique non tartrique, beaucoup d'alumine et d'acide phosphorique et une proportion d'acide sulfurique libre. Cette liqueur constitue le *caput mortuum* de la fabrication de l'acide tartrique; elle n'est bonne qu'à être jetée, ce qui est fait probablement, et le manufacturier inscrit sur ses livres une perte considérable pour cette année. Tous ces faits démontrent qu'il y a économie à n'employer que des matières pures, et qu'il est fort important de s'assurer que le blanc d'Espagne et le charbon animal dont on se sert sont exempts autant

que possible de fer, d'aluminium et d'acide phosphorique. Avec l'acide citrique, ainsi que nous l'avons déjà observé, il ne se produit pas une telle accumulation d'impuretés, parce que le fer et l'aluminium sont précipités de la solution citrique par son ébullition avec la craie. On ne maintient, toutefois, les liqueurs citriques à l'état de pureté qu'en perdant de l'acide citrique, et l'absence du fer et de l'alumine est par conséquent aussi importante dans la fabrication de l'acide citrique que dans celle de l'acide tartrique.

La proportion d'acide tartrique qu'on peut obtenir du tartre, en opérant sur une vaste échelle, dépend beaucoup de la pureté des liqueurs. Dans une usine nouvellement établie, la perte dans la fabrication peut ne pas dépasser 8 pour 100, tandis que dans une fabrique où l'on opère depuis plusieurs années, en conservant les vieilles liqueurs, la perte peut s'élever jusqu'à 12 pour 100 On peut considérer ces deux estimations comme étant des limites extrêmes dans les cas où l'on n'emploie que du tartre.

En terminant, nous signalerons en peu de mots le procédé imaginé par C. Kestner pour extraire l'acide tartrique; ce procédé est employé en Allemagne, et il est spécialement approprié au traitement des tartres bruts (argols) inférieurs et des lies. Dans ce système, on chauffe la matière tartrique avec de l'acide hydrochlorique qui dissout à la fois le bitartrate de potasse et le tartrate de chaux. On sépare ensuite par décantation la solution hydrochlorique de la matière non dissoute, et l'acide tartrique qu'elle contient est précipité par neutralisation avec de la craie ou de la chaux. Le reste du procédé est semblable à celui que nous avons déjà décrit.

On estime à 1,350 tonnes environ la quantité d'acide tartrique qui a été fabriqué en Angleterre pendant l'année 1875; il y a six manufactures situées toutes aux environs de Londres. Outre l'acide fait en Angleterre, on en expédie de grandes quantités, principalement à Glascow et à Liverpool, qui proviennent d'Allemagne et de Hongrie. Les principales fabriques étrangères se trouvent à Heilbronn dans le Wurtemberg, à Pforzheim dans le duché de Bade et à Pesth en Hongrie. La fabrication hongroise s'est développée avec beaucoup de rapidité. La quantité totale d'acide produit en Allemagne, Autriche et Hongrie est, dit-on, d'environ 1,000 tonnes par an. La fabrication française est très-restreinte et ne donnerait pas même 200 tonnes.

En terminant cette esquisse rapide des principaux traits de la fabrication des acides citrique et tartrique, j'ai le devoir d'exprimer mes remerciements aux nombreux amis qui m'ont si obligeamment aidé de leurs précieuses informations, parmi lesquels je dois particulièrement citer M. Northcott, à qui je suis redevable de toutes les estimations données, et M. W. Kemball, directeur de *Atlas Chemical Works*, qui a mis complaisamment sa longue expérience à ma disposition. Je dois ajouter que si les fabricants d'acide citrique et tartrique peuvent tirer quelque profit des résultats que j'ai mentionnés dans mes deux Mémoires, ils doivent réellement ce bénéfice à M. Lawes, qui a libéralement livré au domaine public ses résultats de laboratoire et de fabrication.

L'EXPOSITION INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Nous empruntons au journal *Le Temps* le récit de la belle fête qui vient d'avoir lieu à Mulhouse pour célébrer le cinquantième anniversaire de la fondation de la Société industrielle.

Nous devions, en notre qualité de correspondant, faire partie de cette magnifique solennité. Nous nous étions fait inscrire au banquet et nous allions partir, quand nous avons été empêché et retenu à Paris, à notre grand regret. Mais, ce que nous ne pouvons raconter nous-même pour l'avoir vu et entendu, nous allons le dire en reproduisant les principaux passages du récit animé du rédacteur du journal *Le Temps*. Dr Q.

« C'est à deux heures que devait s'ouvrir l'exposition. Dès une heure, le président de la So-

ciété industrielle, M. Auguste Dollfus, s'était rendu à son poste, dans une des salles de l'hôtel où la Société a établi son siége, et y recevait les invités, trouvant un mot gracieux à l'adresse de chacun d'eux, se faisant tout à tous. Quatre cents hôtes étant à peu près réunis, la fête fut déclarée ouverte et l'on commença à passer en revue les objets exposés. Hélas ! que ne suis-je compétent pour apprécier à leur juste valeur toutes ces merveilles étalées devant nous et pour rendre compte des efforts, des prodiges d'invention et d'adresse qu'il a fallu accomplir pour les réaliser ! Il me sera permis au moins de dire que l'on a réuni ici les plus beaux produits de l'industrie alsacienne, et que les personnes les plus autorisées à formuler un jugement en pareille matière affirmaient à l'envi autour de moi que cette exposition défierait toute autre exposition rivale que l'on serait tenté de faire chez nous ou à l'étranger.

Faut-il vous énumérer quelques-unes des merveilles qui frappent et arrêtent le regard à l'entrée de la grande salle du musée? Devant soi, l'on aperçoit de magnifiques portières fabriquées par la maison Thierry-Mieg ; à gauche, les étoffes et les cachemires de M. Steiner ; les produits de la maison Haeffely, qui représentent les nuances les plus délicates de l'arc-en-ciel ; les papiers peints de la maison Zuber de Rixheim, qui forment des décorations d'un goût exquis. Puis, viennent les grandes portières-rideaux de MM. Gros, Roman, Marozeau et Comp. ; les beaux velours de M. Schlumberger fils ; les imitations d'étoffes anciennes, sorties des maisons de MM. Scheurer-Roth et Kœchlin-Baumgartner, les impressions de MM. Weiss-Priess, artistiques au point de ressembler à de la chromolithographie ; enfin, les produits si remarquables des fabriques de Sainte-Marie-aux-Mines ; les toiles de coton, brillant comme de la soie et de manière à faire illusion aux yeux des plus experts, de MM. Dollfus-Mieg ; les tissus exposés par les frères Kœchlin et qui sont semblables à des gazes légères et délicates ; les produits de MM. Stenheil et Dieterlin, et cent autres que j'oublie, mais que j'ai admirés, étonné, ravi, pendant près de deux heures. Cette exposition de tissus a fait un peu de tort, dans cette première journée, aux autres parties de l'exposition. La plupart des visiteurs n'ont donné qu'un coup d'œil plus rapide à l'exposition d'horticulture, à l'exposition des tableaux, à l'exposition des magnifiques photographies de M. Braun ; on s'est réservé de contempler ces objets à son aise les journées suivantes, et on s'est arrêté de préférence dans la grande salle où sont réunis les produits dont je viens de vous parler. Je dois ajouter que dans cette salle d'autres produits encore séduisaient le regard. Il s'y trouve, outre les tissus, les dessins originaux que l'impression ne fait que reproduire et auxquels elle doit la variété et la nouveauté de ses étoffes ; puis les rouleaux gravés, ces chefs-d'œuvres de l'industrie moderne, au moyen desquels on reproduit mécaniquement sur étoffe des sujets qui, par la pureté du dessin, par la richesse des couleurs, rappellent la peinture ; puis encore l'intéressante exposition des filateurs de laine, et l'exposition de papeterie, non moins intéressante, de MM. Zuber et Rieder.

Après avoir consacré un long temps à cette revue qui, à chaque moment, arrachait des cris de surprise et d'admiration aux visiteurs, on passa à la partie du programme qui comprenait les lectures. Cette séance s'ouvrit par un discours du président, M. Auguste Dollfus, qui rappela en quelques termes vibrants l'histoire de la Société, les progrès accomplis par elle, les triomphes obtenus, les épreuves traversées. La Société industrielle de Mulhouse a été fondée en 1826 ; elle a fondé sa renommée par l'étude patiente et savante des problèmes de la science appliquée. Sous la direction des hommes éminents qui ont été ses présidents successifs, sans secousse, sans catastrophe, soutenue par le zèle indéfectible de ses membres, s'éclairant des lumières des spécialistes, stimulée par les rigueurs salutaires de la concurrence et disciplinée par le frein de la pratique, grandie enfin par les services qu'elle rendait journellement, on l'a vue lentement élargir sa sphère d'action et d'attraction, et de la ville où elle était née, elle s'est étendue à la province, et de la province à la France entière, et de la France à l'étranger. Aujourd'hui, a pu s'écrier avec une légitime fierté son président actuel, aujourd'hui toutes les branches de l'industrie sont représentées dans le sein de la Société, et la Société forme un ensemble plus complet que toutes les Sociétés analogues que l'on peut citer.

M. Auguste Dollfus a terminé en rendant un touchant hommage à trois des membres fondateurs de la Société qui vivent encore et qui assistaient à la solennité : MM. Schwarz, Mat-

thieu Thierry et Pierre Thierry. M. Engel Dollfus, au nom de la Société, a offert une coupe d'argent au président actuel, après avoir rappelé de manière à faire crouler la salle au bruit des applaudissements les services rendus journellement par M. Auguste Dollfus. Le docteur Penot a pris ensuite la parole pour donner à l'assemblée quelques nouveaux détails historiques relatifs à l'institution dont on célébrait la prospérité, et il s'est attaché particulièrement à mettre en relief la sollicitude avec laquelle l'institution s'occupe du bien-être moral et de la culture intellectuelle des ouvriers. Le reste de la séance a été occupé par des rapports faits au nom des diverses branches d'industrie ou d'art dont s'occupe et que développe la Société. M. Goppelsrœder a entretenu l'assemblée des études électro-chimiques des dérivés du benzol ; M. Paul Heylmann a parlé de la production facile et économique de la lumière électrique ; M. Allauer, de la façon de déterminer le rendement du moteur thermique dans les machines à vapeur ; M. Yvan Zuber, des établissements d'utilité publique à Mulhouse ; M. Ernest Zuber, au nom du comité des beaux-arts, a décrit les développements que l'on a donnés à l'école du dessin, au musée industriel et au musée de tableaux ; M. Amédée Richer nous a entretenus de l'industrie du papier à Mulhouse ; M. Coudron, de l'imprimerie ; M. Théodore Schlumberger, de l'Association préventive des accidents.

Une cordialité simple et vraie a régné d'un bout à l'autre de la séance, dans l'assemblée. Mais l'impression dominante que les hôtes venus de loin ont dû en emporter, c'est l'impression de ce sérieux qui fait le fond du caractère alsacien et qui lui donne une si grande force. Le spectacle de cet enthousiasme réfléchi pour la science, de l'industrie et des arts, de cet enthousiasme toujours prêt à se traduire en actes et qui dédaigne les vaines phrases, ce spectacle avait quelque chose d'imposant. L'impression a grandi quand le président a annoncé que l'un des membres de la Société, M. Hælfely, de Ofastadt, retenu chez lui, envoyait un don de 100,000 francs, pour témoigner de l'intérêt qu'il porte aux progrès de l'institution et de la joie que lui cause la célébration du cinquantième anniversaire de la fondation. On se sentait en présence d'une force réelle, bien vivante, et on se disait en sortant que la race qui témoignait d'une vitalité aussi énergique, aussi saine, méritait et avait certainement encore devant elle, en dépit de toutes les épreuves, de nobles et brillantes destinées.

Mon récit de l'inauguration de l'Exposition ne serait pas complet si je n'ajoutais que la journée a été terminée par un banquet, donné dans le local même de l'Exposition. Près de cinq cents hôtes, membres de la Société industrielle, délégués des Sociétés étrangères, représentants de la presse locale, s'y sont trouvés réunis.

Au dessert, de nombreux toasts ont été portés ; le plus important, le plus significatif, par le président de la Société industrielle. M. Auguste Dollfus a commencé par évoquer le souvenir d'un des membres les plus sympathiques et les plus éminents de la Société, de feu M. Daniel Dollfus-Ausset : « Il y a dix ans, M. Daniel Dollfus, prenant la parole dans une fête analogue à celle que nous célébrons aujourd'hui, a rappelé les origines de la Société et a montré quelles étaient les causes de sa croissante prospérité. La source de sa féconde activité, la cause de son développement, il faut les chercher dans l'esprit d'initiative personnelle qui anime chacun de ses membres, dans l'esprit libéral et républicain qui a présidé à sa fondation et qui a continué à l'animer jusqu'à ce jour. C'est en nous inspirant de cet esprit que nous aussi nous ferons marcher nos institutions dans le sens du progrès. Les développements futurs, l'extension croissante de notre industrie, la prospérité de notre cité tout entière, nous les obtiendrons en combattant partout et toujours l'esprit de routine et l'esprit d'abdication dans quelque sens que ce soit. »

L'orateur a terminé en remerciant les Sociétés amies qui sont venues du dehors donner à la Société industrielle un témoignage de sympathie.

Le discours de M. Dollfus, animé d'un souffle large et généreux, a provoqué dans l'assemblée le plus chaud enthousiasme. Le passage relatif à l'esprit libéral et républicain qui a fait la prospérité de Mulhouse a soulevé, plus encore que les autres, les applaudissements de l'auditoire.

Après M. Dollfus, M. Beugniot a pris la parole et a porté un toast aux membres fondateurs, « à la santé de ceux qui vivent, à la mémoire de ceux qui sont morts. » Un des trois doyens

de la Société, M. Thierry-Mieg, a remercié l'orateur en quelques mots émus. Après lui, M. Fauquet, délégué de la Société d'émulation de la Seine-Inférieure, s'est levé et a exprimé l'admiration profonde que lui inspirait la Société industrielle qui, a-t-il dit, n'a pas sa pareille en Europe. Il a fait entendre le vœu que la Société de Mulhouse et l'Alsace en général continuent à rendre à l'industrie les services éminents qu'elles lui ont déjà rendus, et qu'elles gardent ce noble souci des progrès moraux qui ont toujours fait l'honneur de l'Alsace. M. Schaeffer, président du Comité de chimie de la Société industrielle, a porté la santé du président, M. Auguste Dollfus, et a rappelé en termes chaleureux les inappréciables services que M. Dollfus a rendus à la Société, surtout dans la période de la crise qu'elle a traversée après les événements douloureux de 1870. La place et le temps me manquent pour analyser comme ils le mériteraient tous les discours qui ont été prononcés dans le courant de cette belle soirée. Je suis réduit à signaler brièvement le toast de M. Resal, délégué de l'Institut de France, qui a parlé au nom de l'Académie des sciences de Paris; le toast de M. Tresca, délégué du Conservatoire des Arts et Métiers de Paris; le toast de M. Ernest Zuber en l'honneur de M. Haeffely, dont je vous ai annoncé hier le magnifique don; le discours de M. de Besselièvre, représentant de la Société industrielle de Rouen; le discours de M. Favre, représentant de la Société d'émulation de Montbéliard.

M. Auguste Lalance, président du Cercle mulhousin, a bu à la santé du docteur Penot, l'organisateur de l'École de commerce. Après une courte réponse de M. Penot, M. Amédée Rieder a prononcé quelques paroles en l'honneur des cent quarante nouveaux membres qui se sont fait recevoir cette année dans la Société. M. Thierry-Mieg a porté, en termes entraînants, la santé des membres du dehors, etc.

Enfin, M. Steinheil, l'ancien député des Vosges, a terminé dignement la première journée de la fête en prononçant une allocution toute vibrante des sentiments les plus nobles et les plus élevés. Il a montré que si une large part de la prospérité de Mulhouse peut être attribuée aux capitaux dont dispose son industrie, et une autre part à l'intelligence qui en dirige l'emploi, il ne faut pas oublier que le travail est un élément tout aussi nécessaire que le capital, et que les ouvriers sont plus que les employés des industriels, qu'ils sont leurs coopérateurs. C'est au bon accord de ces trois facteurs qu'est due la richesse, la prospérité de Mulhouse. Cet accord, il faut le maintenir, en continuant à étudier, comme on l'a fait jusqu'ici, la question sociale à un point de vue raisonné, sensé, pratique; en consacrant les efforts les plus constants, les plus énergiques, à l'amélioration du sort de la classe des travailleurs, et en n'oubliant jamais le rang que doivent tenir les ouvriers « Le fabricant n'a d'autres esclaves que ses machines, et les ouvriers pour lui sont de véritables coopérateurs. Les ouvriers d'ailleurs sauront respecter notre dignité de patrons, chaque fois que nous saurons respecter leur dignité d'hommes. »

C'est sous l'impression profonde causée par ces paroles dignes d'être méditées, que l'on s'est séparé.

La seconde partie de la grande fête de l'industrie mulhousienne a été aussi intéressante que la première. Jeudi, l'on avait admiré les produits; vendredi, on a admiré les machines et les établissements producteurs.

La journée a commencé par la visite de la ville qu'habitent les ouvriers. C'est, en effet, toute une ville que ces immenses séries de rues bien alignées et bien larges, de maisons bien aménagées, bien aérées, qui forment ce qu'on appelle la *cité ouvrière* ou les *cités ouvrières* de Mulhouse.

Rien de plus pittoresque que le départ de Mulhouse et l'arrivée à Dornach du long cortége des invités. Cinquante voitures au moins, appartenant presque toutes aux industriels de Mulhouse, ont amené vers dix heures les visiteurs. Arrivés à Dornach, nous avons parcouru à pied une grande partie des cités, le vénérable fondateur de cette grande institution, M. Jean Dollfus, nous guidant avec une bonne grâce charmante.

Après s'être rendu compte des détails de cette merveilleuse organisation et des résultats immenses qu'elle devait produire, les invités, entre deux haies d'ouvriers et d'ouvrières cu-

rieux et sympathiques, se sont acheminés vers l'établissement Dollfus-Mieg, où une nouvelle fête les attendait.

La maison Dollfus-Mieg est la maison de filature, de tissage et d'impression la plus considérable de Mulhouse, et je vous en aurai signalé l'importance d'un trait en vous disant qu'elle emploie 4,000 ouvriers sur les 20,000 qui résident dans les cités et que les frais d'exportation qu'elle paye à la France se montent de 7 à 800,000 francs par an.

Le propriétaire, M. Engel-Dollfus, vice-président de la Société industrielle, nous a fait voir les puissantes machines à vapeur qui mettent en mouvement toutes les machines-outils de la fabrique, les devantures de chaudières à bouilleurs, système perfectionné, etc. Il a fait jouer en notre présence toutes les machines destinées à éteindre les incendies et qui ont été portées à un degré de perfection remarquable.

Après nous avoir donné le spectacle de toutes les pompes jouant à la fois et inondant d'une masse d'eau colossale un des bâtiments de la fabrique, M. Engel-Dollfus nous a fait transporter, sur une petite voie de fer destinée à mener la houille dans son établissement, dans une vaste salle de manége où devait être servi un déjeuner à plus de trois cents invités. Un accueil princier nous attendait dans cette salle.

Un incident touchant se produisit alors : un certain nombre des plus anciens ouvriers de la maison, ayant tous au moins cinquante ans de service dans l'établissement, firent leur entrée dans la salle et prirent place à la table d'honneur, à côté des plus riches fabricants de la grande ville manufacturière, et cela aux applaudissements enthousiastes des assistants.

Cet épisode achèvera de vous peindre la nature des relations qui lient ici les ouvriers aux patrons.

Au dessert, furent portés des toasts aussi nombreux que ceux de la veille, mais plus vibrants encore et plus enthousiastes. Les sentiments intimes, qui hier avaient été si sagement et si héroïquement contenus à la séance officielle, se donnèrent plus libre carrière dans cette fête de famille.

A peine l'émotion s'est-elle un peu calmée qu'un nouveau mouvement se produit dans la salle. Les ouvriers se lèvent et viennent trinquer avec le créateur de leurs cités. M. Jean Dollfus les remercie en termes émus et boit à la santé du plus âgé d'entre eux.

M. Zuber remercie tous les amis de la France et de Francfort qui ont accepté l'invitation de la Société industrielle de Mulhouse.

La plupart des invités ont visité, au sortir du banquet, le musée archéologique et alsatique de M. Engel-Dollfus, l'école de dessin et le musée historique de Mulhouse. Un grand nombre d'entre eux sont retournés à l'Exposition industrielle pour voir encore une fois les merveilles de l'industrie locale et régionale.

La fête proprement dite doit se terminer par un concert. Le bal, qui avait été inscrit sur le programme de cette semaine, sera remis à la quinzaine; il aura lui aussi un caractère local bien intéressant, les dames de Mulhouse s'étant engagées toutes à porter ce soir-là exclusivement des robes et des objets de toilette sortis des établissements de leurs maris, de leurs frères, de leurs parents : elles tiennent à montrer sur leur personne ce que l'art féminin sait ajouter de grâce et de charme aux produits de la science et de l'industrie de l'homme.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 17 avril. — Nouvelles recherches sur les carbures pyrogénés et sur la composition du gaz de l'éclairage; par M. Berthelot. — Le gaz de l'éclairage offre un intérêt tout particulier dans l'étude des carbures pyrogénés, parce qu'il renferme les produits des réactions diverses qui peuvent s'exercer entre ces corps à la température rouge. Or, la théorie des corps pyrogénés indique que presque tous les carbures d'hydrogène doivent prendre naissance à cette température du moment où l'acétylène et l'hydrogène se trouvent en présence ; tous ces carbures étant liés entre eux, d'après mes expériences, par des lois

régulières de transformation et par des relations d'équilibre, telles que l'existence de l'un quelconque d'entre eux à la température rouge, entraîne comme conséquence la formation successive de toutes les autres. L'étude approfondie du gaz de l'éclairage fournit de nouvelles preuves à l'appui de cette théorie. En effet, je vais exposer des faits qui tendent à établir dans ce gaz la présence de la benzine, $C^{12}H^6$ du propylène, C^6H^6 de l'allylène, C^6H^4 du crotonylène, C^8H^6 du térène, $C^{10}H^8$, et à fournir quelques notions sur leurs proportions relatives.

La benzine constitue le carbure le plus abondant, après le formène, dans le gaz de l'éclairage parisien. Elle s'y trouve à la proportion de 3 pour 100 environ en volume, ou 100 grammes par mètre cube. La benzine représente dans un tel gaz le carbure éclairant par excellence, bien que ce gaz, dépouillé de vapeur de benzine, conserve encore un pouvoir éclairant sensible, sans doute à cause de la présence de quelques petites quantités des *carbures* saturés *de la série forménique*, $C^{2n}H^{2n} + {}^2$, plus condensés que le formène lui-même.

— Sur l'orientation des arbres renversés par les tornados et les trombes; par M. Faye. — Nouveau plaidoyer en faveur de sa théorie.

— De la théorie carpellaire d'après des Amaryllidées (Deuxième partie ; *Clivia nobilis*); par M. A. Trécul.

— Mémoire sur l'existence, les propriétés optiques et cristallographiques, et la composition chimique du *microcline*, nouvelle espèce de feldspath triclinique à base de potasse ; par par M. Des Cloizeaux.

— Observations faites à l'Observatoire de Toulouse avec le grand télescope Foucault. Note de M. F. Tisserand.

— M. Dumas fait hommage à l'Académie de ses *Études sur le phylloxera et sur les sulfocarbonates*.

— Recherches sur le balancier compensateur de M. Winnerl. Note de M. Caspari, présentée par M. Yvon Villarceau.

— Conclusions des mesures actinométriques faites au sommet du Mont-Blanc. Mémoire de M. J. Violle. — Ce qui ressort des études irréprochables de l'auteur, c'est cette conclusion : « Si l'on admet, dit-il, l'exactitude de la loi de Dulong et Petit à toute température, on appliquera facilement aux résultats qui précèdent les formules connues, et l'on trouvera, pour la température effective du soleil, 1,500 degrés environ, ce qui nous ramène toujours, pour la température moyenne probable de la surface, à un nombre compris entre 2,000 et 3,000 degrés. » On voit que l'auteur est loin des dix millions de degrés dont le Père Secchi gratifie la température du soleil.

— Nouvelles recherches sur les effets de la poudre dans les armes. Mémoire de M. A. Sarrau, présenté par M. Resal.

— Sur l'ozone de l'air atmosphérique. Note de M. Marié-Davy ; présentée par M. P. Thenard. — Cette Note ne nous paraît pas faite pour donner confiance dans les méthodes employées depuis si longtemps pour doser l'ozone de l'atmosphère. Quant à la nouvelle méthode proposée, il s'agit d'abord de la comprendre, puis de l'expérimenter.

— Les éléphants du mont Dol. Essai d'organogénie du système des dents mâchelières du mammouth (troisième communication); par M. Sirodet.

— Note sur la découverte d'une station humaine de l'époque de la pierre polie, près Belfort ; par M. Ch. Grad.

— Éléments de la nouvelle planète *Una*. Note de M. Peters.

— Éléments et éphéméride de la planète (148) *Gallia*. Note de M. J. Bossert.

— M. Borchardt, élu correspondant pour la section de géométrie, adresse ses remercîments à l'Académie.

— Généralisation du théorème de Lamé sur l'impossibilité de l'équation :

$$x^7 + y^7 + z^7 = 0;$$

par M. A. Genocchi.

— Note sur les foyers d'une courbe plane ; par MM. E. Gibert et B. Niewenglowski.

— Recherches sur l'élasticité de l'air sous de faibles pressions. Note de M. E.-H. Amagat; présentée par M. Berthelot.

— Sur les terminaisons nerveuses dans l'appareil électrique de la torpille. Note de M. Ch. Rouget.

— Plissements de la craie dans le nord de la France. Troisième partie : Age des plis. Note de M. Hébert.

— Daubréite (oxychlorure de bismuth), espèce minérale nouvelle; par M. Domeyko. — L'analyse réitérée divers fragments de la partie la plus pure du minéral a fourni :

Sesquioxyde de bismuth.....	89.60	pour 100.
Chlore.....	7.50	—
Eau.....	3.84	—
Sesquioxyde de fer.....	0.72	—

Les échantillons qui m'ont servi à découvrir cette nouvelle espèce minérale viennent du cerro de Tazna, de la mine de bismuth de Constancia, en Bolivie, et je les dois à l'obligeance de M. Frank, ingénieur des mines de la Compagnie chilienne de Huanchaca. Le minéral s'y trouve en abondance et forme un des produits importants de la mine. Ce minéral se présente sous la forme d'une masse terreuse, d'un blanc jaunâtre ou grisâtre, dans laquelle on trouve un grand nombre de lamelles cristallines, d'un éclat nacré, et opaques; il en résulte parfois une texture fibreuse. Sa dureté ne dépasse pas 2 à 2.5 ; la densité est de 6.4 à 6.5. M. Domeyho dédie ce minéral à son collègue de l'École des mines; M. Daubrée, de là le nom de *daubréite*.

— De l'amygdalite caséuse chronique. Note de M. Bouchut.

— M. Chapelas adresse le résumé des observations d'étoiles filantes, faites au Luxembourg pendant le mois de mars 1876.

M. Chasles présente le journal du prince Boncompagni. L'illustre mathématicien présente aussi un volume des *Éléments de géométrie projective*, de M. L. Cremona.

Séance du 24 avril. — M. Le Verrier annonce la découverte de nouvelles planètes, 161 et 162.

— Sur le gaz de l'éclairage et les carbures pyrogénés (suite); par M. Berthelot.

— Sur la décomposition pyrogénée de l'azotate d'ammoniaque et sur la volatilité des sels ammoniacaux ; par M. Berthelot.

— Réponse à une partie des critiques de M. Hildebrandsson (lettre du 20 mars dernier); par M. Faye.

— Sur la végétation des plantes dépourvues de chlorophylle; par M. Boussingault. — Une discussion ayant eu lieu au sujet de cette communication, nous allons en emprunter la relation au *Journal officiel*, d'après la rédaction de M. de Parville :

M. Boussingault revient sur la question de la végétation des plantes à l'abri de la lumière. On se rappelle que M. Boussingault a conclu que la radiation solaire était abssolument indispensable à l'accroissement du végétal. M. Pasteur a fait remarquer que dans les êtres les plus élémentaires la cellule n'a besoin ni de lumière ni de chlorophylle pour édifier les mêmes matériaux que ceux que l'on rencontre dans les organisations animale ou végétale les plus complexes.

En effet, il en est bien ainsi pour les champignons, pour les mucédinées, etc. M. Boussingault montre aujourd'hui à quoi tient cette différence d'action des végétaux à chlorophylle et supérieurs à des végétaux à organisation élémentaire. Le végétal supérieur prend directement ses matériaux à l'atmosphère, sous l'influence de la lumière solaire ; le champignon, la plante microscopique prend ses matériaux non plus à l'atmosphère, mais aux corps organiques voisins, susceptibles de lui en donner; le champignon est un parasite qui vit aux dépens d'un autre végétal qui a déjà accumulé les matériaux de sa nutrition. Mais, en définitive, dans les deux cas, il a bien fallu que la radiation solaire intervînt.

M. Dumas. L'organisme compliqué prend à même l'atmosphère son carbone, son oxygène, son hydrogène; l'organisme inférieur va chercher les mêmes éléments de sa nutrition parmi des composés peu stables correspondant à ceux que nous appelons des corps explosifs, com-

posés qui ont exigé eux-mêmes pour se constituer la présence de la radiation solaire. En définitive, les uns se nourrissent au jour le jour des matériaux atmosphériques ; les autres se nourrissent à même d'un approvisionnement préparé à l'avance, mais à l'aide des mêmes procédés et des mêmes forces. La radiation solaire a préparé l'alimentation des uns de longue date ou elle la prépare journellement, mais elle gouverne dans tous les cas le phénomène.

M. Pasteur. Je suis parfaitement d'accord avec mes deux illustres maîtres, MM. Dumas et Boussingault ; cependant, dans la forme, j'aurais peut-être une réserve à faire. En fait, oui la radiation solaire est indispensable à la vie. Et cependant est-ce que par synthèse, en partant d'un milieu dans lequel on ne supposerait que du carbone, de l'hydrogène, de l'ammoniaque, on ne pourrait pas reconstruire tous les composés organiques les plus complexes indispensables à la vie végétale? Est-ce que, comme l'a si bien démontré M. Berthelot, tous les composés de la matière organisée ne peuvent être ainsi produits, en supposant, par exemple, que l'élévation de la température nécessaire à la plante vient du centre du globe? Et, dans ce cas, la radiation solaire devient inutile. C'est une simple vue de l'esprit, mais elle suffit pour montrer que l'accroissement, que la vie pourrait subsister sans le rayonnement.

M. Boussingault. Je plaindrais les animaux et les végétaux obligés de vivre ainsi. En réalité, le soleil s'éteignant, beaucoup d'êtres pourraient encore se développer en prenant les aliments déjà formés par l'action solaire, mais la vie finirait par disparaître fatalement, quand la provision serait épuisée.

— Recherches sur les betteraves à sucre (deuxième année d'expérimentation); par MM. E. Fremy et Deherain. Voici les conclusions que donnent les auteurs à la suite de leur Mémoire:

En résumé, nos expériences de 1875 établissent les points suivants:

1° Des dissolutions salines, présentant des compositions identiques, agissent tout différemment sur les betteraves suivant que les racines plongent dans les dissolutions mêmes, ou suivant que celles-ci imprégnent un corps poreux.

2° En plaçant, dans des conditions de sol, d'engrais, d'arrosages identiques, des betteraves de races différentes, on obtient des racines de richesses très-différentes aussi.

3° Un excès d'engrais azoté abaisse la richesse saccharine de toutes les betteraves, mais celles qui proviennent d'une excellente race conservent encore une quantité de sucre telle que leur traitement reste très-avantageux.

4° Un excès d'engrais azoté appliqué sur les betteraves des races améliorées élève leur rendement à l'hectare et rend leur culture rémunératrice ; il élève aussi le rendement des betteraves à collet rose, mais il diminue leur teneur en sucre et les fabricants ne peuvent les traiter sans s'exposer à des pertes sérieuses.

5° Pour produire sur une surface donnée le maximum de sucre dans des conditions avantageuses à la fois pour le fabricant et pour le cultivateur, il faut donc s'attacher avant tout au choix judicieux de la graine.

— Expériences faites pour expliquer les alvéoles de forme arrondie que présente très-fréquemment la surface des météorites; par M. Daubrée.

— Note sur le grainage cellulaire, pour la préparation de la graine de vers à soie; par M. L. Pasteur.

« Je viens de recevoir de M. Porlier, directeur de l'agriculture au Ministère de l'agriculture et du commerce, sur l'invitation qui lui en a été faite par M. Teisserenc de Bort, ministre de ce département, la copie d'un rapport du consul de France au Japon, sur le commerce d'exportation des graines de vers à soie. Ce document officiel constate que « ce « commerce tend à disparaître, parce que les excellents résultats donnés par le système « Pasteur ont permis aux éleveurs européens de produire eux-mêmes leur graine.

« Les graineurs français (pour ne citer que ces derniers) n'ont fait timbrer au consulat que « 109,000 cartons en 1875, contre 277,700 en 1874 et 384,000 en 1873. »

M. le directeur de l'agriculture a pris la peine de corroborer les affirmations de notre con

sul par un relevé des importations d'œufs de vers à soie du Japon, d'après les tableaux des douanes qui établissent que, de 1869 à 1875, les importations allant en sens inverse de l'application de plus en plus étendue du procédé de grainage dont il s'agit, ont diminué dans le rapport de 4 $^1/_2$ à 1.

— M. H. Resal fait une communication relative aux triturateurs et aux concasseurs du système Anduze. — « Un certain nombre de spécimens de produits pulvérulents et concassés, de nature très-diverse, sont montrés à l'Académie. Il y a des minerais de fer, du quartz; des phosphates du Midi, de la tournure de fonte, et, à côté de ces substances très-dures, de la farine, du son, du caoutchouc, du cuir, des chiffons.

Les résultats obtenus par M. Anduze, avec des matières de dureté et de ténacité si diverses, m'ont paru dignes de l'attention de l'Académie, et j'ose espérer qu'elle voudra bien accepter, pour ses collections, les échantillons que j'ai l'honneur de lui soumettre.

Les appareils de M. Anduze forment deux catégories :

1° Les *triturateurs*, qui ont pour objet de réduire la matière en poudre plus ou moins fine.

Un triturateur se compose, en principe, de deux couronnes verticales en fonte placées l'une en regard de l'autre ; la première est fixe, et la seconde est mobile autour d'un axe horizontal. Ces couronnes sont munies de saillies pyramidales à bases carrées ou rectangulaires. Les dimensions de ces saillies vont en diminuant à mesure que l'on s'approche de la circonférence extérieure de la couronne. Les saillies sont combinées de manière que celles de la couronne mobile puissent circuler dans les intervalles des dents de la couronne fixe, lors même que les deux couronnes sont en contact.

En rapprochant plus ou moins les couronnes l'une de l'autre, on obtient une ténuité plus ou moins grande de la matière élaborée.

Je mets d'ailleurs sous les yeux de l'Académie une paire de disques de triturateurs.

2° Les *concasseurs*. — Chacune de ces machines se compose de douze marteaux en acier, fixés solidement à l'aide de clavettes dans un plateau mobile autour d'un axe horizontal. Ces marteaux, qui traversent le disque, passent successivement dans des ouvertures pratiquées dans deux plaques en acier, disposées à droite et à gauche de la machine, et c'est dans ce passage qu'ils brisent la matière qui s'écoule de deux trémies disposées en conséquence.

Le plateau fait de 400 à 800 tours par minute, selon la grosseur des fragments jetés dans la trémie.

J'ai vu transformer en ballast des fragments de granit de 1 décimètre cube.

La proportion de matières pulvérulentes obtenue n'atteint pas 10 pour 100, chiffre inférieur de $^1/_5$ à la limite de tolérance admise dans les travaux publics. Je crois que cette machine est appelée à supprimer le travail aussi primitif que peu économique des casseurs de pierres. »

— Des moyens de reconstituer les vignes dans les contrées où elles ont été détruites par le Phylloxera ; par M. Marès.

— M. Paul Gervais fait hommage à l'Académie des trois premières livraisons de la seconde série de l'ouvrage publié par lui sous le titre de *Zoologie* et *Paléontologie générales*.

— M. de Lesseps rend compte de ses observations pendant son dernier voyage en Égypte. On sait que M. de Lesseps voyage toujours aux frais des actionnaires du canal de Suez.

— L'Académie procède à l'élection d'un associé étranger, en remplacement de Sir Ch. Wheatstone.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 44,

M. de Baer obtient.....	37	suffrages.
M. W. Thomson.....	4	—
M. Bunsen.....	2	—
M. Stokes.....	1	—

M. de Baër est un savant voyageur et naturaliste russe. Comme naturaliste, il s'est surtout occupé de la génération et a écrit spécialement sur ce sujet.

— Note relative à un fait de gastrotomie pratiquée pour extraire un corps étranger (four-

chette) de l'estomac ; par M. L. Labbé. — Il s'agit de l'opération faite sur ce commis de nouveautés du *Printemps* dont les journaux se sont occupés depuis le jour, 30 avril 1874, où il s'ingurgita en jouant une fourchette. La Note de M. Labbé est fort longue et elle concerne spécialement les journaux de médecine.

— Sur les échanges d'ammoniaque entre les eaux naturelles de l'atmosphère ; par M. Th. Schloesing.

— Sur divers composés du titane. Troisième Note de MM. C. Friedel et J. Guérin.

— Des variations électriques des muscles et du cœur en particulier, étudiées au moyen de l'électromètre de M. Lippmann. Note de M. Marey, présentée par M. Edmond Becquerel.

— Sur les amorces électriques. Note de M. P. Ris, présentée par M. du Moncel.

— Faune et flore des tourbières de la Champagne. Note de M. P. Fliche.

— Note sur un nouveau procédé de titrage des matières astringentes ; par M. F. Jean. — Nous publierons *in extenso* la note complète que nous remet l'auteur.

— Éclosion de l'œuf d'hiver du Phylloxera de la vigne dans la Gironde ; caractères de l'insecte. Lettre de M. P. Boiteau à M. le Secrétaire perpétuel.

— M. Ch. Brame soumet au jugement de l'Académie un Mémoire concernant la recherche chimico-légale de l'arsenic. — « *Conclusions.* — 1° L'expert chimiste devrait employer, dans la recherche chimico-légale de l'arsenic et de l'antimoine, un flacon de grande capacité, rempli au quart ou au tiers, et introduire alternativement l'eau acidulée et la liqueur suspecte par petites quantités ; de cette manière, on recueillera toujours dans le tube condensateur, en totalité ou en majeure partie, l'arsenic ou l'antimoine, si minime qu'en soit la quantité dans la liqueur d'essai.

2° La méthode des réactifs par la voie aériforme est très-supérieure à toute autre méthode, dans la recherche de l'arsenic et de l'antimoine. On peut aussi produire à volonté cinq ou six réactions, et même davantage, sur une très-petite quantité de substances sans la déplacer. On peut également volatiliser la substance, l'oxyder et la faire cristalliser, en tout ou en partie, dans le tube condensateur, fermé aux deux extrémités, et le rouvrir ensuite, pour le soumettre, comme l'arsenic et l'antimoine, en états liquides eux-mêmes, à l'action des réactifs appropriés de la voie aériforme.

3° Cette méthode pourra être employée avec autant d'avantage pour caractériser l'arsenic et l'antimoine qui se trouveraient mélangés, après les avoir séparés par une chaleur convenable, soit à l'*état métallique*, soit après une *oxydation préalable*.

4° L'arsenic entraînant fréquemment, dans le tube condensateur de l'appareil de Marsh, des corps à l'état utriculaire, et l'acide arsénieux pouvant y présenter le dimorphisme ou d'autres anomalies de cristallisation, les experts devront tenir compte de ces particularités. »

— M. Barth, M. Davaine, M. Marey, prient l'Académie de les comprendre parmi les candidats à la place laissée vacante, dans la section de médecine et de chirurgie, par le décès de M. Andral.

— M. J. Salleron, le savant constructeur d'instruments de précision, adresse une Note imprimée sur la température d'ébullition des liquides spiritueux et sur le dosage de l'alcool au moyen de l'ébullioscope. — « Déjà M. Thenard a fait un rapport à l'Académie sur l'ébullioscope et le parti que l'on peut en tirer pour déterminer la richesse alcoolique des vins. M. Thenard a paru d'avis que l'on pouvait atteindre une exactitude presque absolue avec cet instrument. Les nombreux essais auxquels s'est livré M. Salleron ne confirment pas cette manière de voir.

En effet, d'après l'habile constructeur, la base de la graduation de l'ébullioscope est inconnue, l'échelle divisée ne répond pas exactement aux températures d'ébullition des mélanges d'eau pure et d'alcool. Le déplacement de l'échelle divisée ne suffit pas pour corriger exactement les influences de la pression atmosphérique. Les sels et les substances solides dissous dans les spiritueux (sucres, tartrates, gommes, etc.) abaissent considérablement la température d'ébullition de ces liquides et il semble démontré que cette température est déterminée par la proportion d'eau et d'alcool contenue dans la liqueur, quel que soit le volume occupé

par les sels, en tant que ces derniers ne modifient pas eux-mêmes la température d'ébullition de l'eau.

L'acide acétique élève la température d'ébullition, de sorte qu'on ne peut soumettre à l'ébullioscope, sans crainte d'erreurs, des vins ayant subi un commencement de fermentation acide. Le thermomètre qui constitue l'organe principal de l'ébullioscope est un instrument délicat qui subit des modifications moléculaires indépendantes de la volonté de l'opérateur, et dont on ne peut pas tenir compte.

La plupart des causes perturbatrices constatées, conclut M. Salleron, agissent sur l'ébullioscope en lui faisant accuser des richesses alcooliques supérieures à celles des liquides expérimentés. On conçoit que ce résultat soit avantageux pour celui qui vend ; mais le jour où l'impôt serait perçu à l'aide de cet instrument, il est certain que le commerce réclamerait vigoureusement contre son emploi.

La distillation est encore aujourd'hui le procédé d'analyse le plus précis et les plus grandes erreurs que l'on puisse lui attribuer, quand l'opération est bien conduite, ne dépassent jamais un cinquième de degré. »

— Théorème général sur les fonctions symétriques d'un nombre quelconque de variables. Note de M. Jung.

— Sur le cyanure-cyanate de chloral. Note de M. C.-O. Cech, présentée par M. Wurtz.

— Le soufre dans le gaz de l'éclairage. Note de M. A. Vérigo, présentée par M. Berthelot. Nous publierons cette Note *in extenso*, sur laquelle le célèbre professeur du Collége de France a appelé l'attention de l'Académie. « S'il est aisé, a-t-il dit, de priver le gaz d'éclairage d'hydrogène sulfuré, il n'en est pas de même de la vapeur de sulfure de carbone et autres composés volatils analogues, dont la séparation offre de grandes difficultés. »

— Sur la fructification de quelques végétaux silicifiés, provenant des gisements d'Autun et de Saint-Étienne. Note de M. B. Renault, présentée par M. Decaisne.

— Nouvelles recherches météorologiques sur la circulation des couches inférieures de l'atmosphère dans l'Atlantique nord. Note de M. Brault, présentée par M. le vice-amiral Jurien de la Gravière.

— Procédé pour prendre l'empreinte des plantes. Note de M. Bertot, présentée par M. Duchartre. — Nous publierons cette Note.

— Note géologique et anthropologique sur le mont Vaudois et la caverne de Cravanche ; par M. F. Voulot.

— Recherches expérimentales sur la respiration pulmonaire chez les grands mammifères domestiques. Note de M. A. Sanson, présentée par M. Ch. Robin.

Séance du 1er mai. — Découverte de la planète (163) faite à l'observatoire de Toulouse, par M. Perrotin, le 26 avril 1876. Cette planète est de 12e grandeur.

— Sur les forces électromotrices produites au contact des liquides séparés par des diaphragmes capillaires de nature quelconque ; par M. Becquerel.

— Sur les oscillations de la température de la mi-janvier, de la mi-février et de la mi-avril 1876 ; par M. Ch. Sainte-Claire Deville.

— Sur le feldspath microcline et sur l'audésine. Note de M. Ch. Sainte-Claire Deville.

— Examen microscopique de l'orthose et des divers feldspaths tricliniques ; par M. Descloizeaux.

— Sur la polarisation électrique. Note de M. Th. du Moncel.

— Sur la théorie de plusieurs machines hydrauliques de son invention ; par M. A. de Caligny.

— Sur l'embryogénie des Éphémères, notamment sur celle du *Palingenia virgo* (Olivier). Note de M. N. Joly.

— M. Paul Gervais communique des renseignements qu'il a reçus de M. Francis de Castelnau, consul de France à Melbourne, au sujet de poissons du groupe des *Ceratodus*, existant dans la rivière Fitzroy (Australie).

Un bon point à notre consul M. de Castelnau.

— L'Académie continue à nommer les membres qui doivent faire partie des diverses Commissions où l'on jugera les prix que donne l'Académie.

— Nouvelles recherches sur le gallium. Note de M. Lecoq de Boisbaudran, présentée par M. Wurtz :

Je viens de réduire à l'état métallique à peu près 10 centigrammes (1) de gallium, que j'ai lieu de croire très-sensiblement pur.

Ainsi que je l'avais exposé, le premier échantillon de gallium présenté à l'Académie devait sa solidité à la présence d'une petite quantité de métaux étrangers.

Le gallium pur fond vers 29°.5; aussi se liquéfie-t-il dès qu'on le saisit entre les doigts; il se maintient très-facilement en surfusion, ce qui explique comment un globule a pu rester liquide pendant des semaines par des températures descendant occasionnellement jusque vers zéro.

Le gallium électrolysé d'une solution ammoniacale est identique avec celui que l'on obtient au moyen d'une solution potassique.

Une fois solidifié, le métal est dur et résistant, même à peu de degrés au-dessous de son point de fusion; il se laisse néanmoins couper et possède une certaine malléabilité.

Le gallium fondu adhère facilement au verre, sur lequel il forme un beau miroir plus blanc que celui produit par le mercure.

Chauffé au rouge vif en présence de l'air, le gallium ne s'oxyde que très-superficiellement et ne se volatilise pas; il n'est point sensiblement attaqué à froid par l'acide nitrique, mais à chaud la dissolution s'opère avec dégagement de vapeurs rutilantes.

La densité du métal (déterminée approximativement sur un échantillon pesant 64 milligrammes) est 4.7 à 15 degrés et relativement à l'eau à 15 degrés. La moyenne des densités de l'aluminium et de l'indium est 4.8 à zéro. Ainsi la densité confirme les prévisions théoriques, tandis que l'extrême fusibilité est un fait complétement inattendu.

Pour les autres propriétés du gallium, je renvoie à mon pli cacheté du 6 mars et à mes précédentes communications.

— Sur la cavité crânienne et la position du trou optique du *steneosaurus Heberti;* par M. Morel de Glasville.

— Expériences sur la chaleur solaire. Note de M. Salicis. — Nous empruntons à M. de Parville, qui a eu sous les yeux le Mémoire complet de l'auteur, l'analyse qu'il en donne :

M. Salicis, capitaine de frégate, répétiteur à l'École polytechnique, prie le président de faire ouvrir un paquet cacheté déposé par lui en 1865. Le paquet est ouvert. Il s'agit d'un Mémoire fort intéressant à divers égards sur l'utilisation de la lumière et de la chaleur solaire et sur les différences de température des espaces planétaires. L'auteur montre comment on est conduit par plusieurs raisons à considérer le rayonnement calorifique des divers groupes étoilés comme ayant une valeur différente; par conséquent, notre groupe solaire, en traversant l'espace, doit rencontrer des milieux ayant des températures essentiellement variables. On pourrait expliquer ainsi les caractéristiques climatologiques de chaque année.

M. Salicis appelle ensuite l'attention sur un moyen d'utiliser la chaleur solaire. Il décrit — cette description date de 1865 — un appareil qui ressemble beaucoup à la marmite solaire construite depuis par M. Mouchot, professeur à Tours. C'est un réflecteur concentrant les rayons solaires sur un vase métallique recouvert de noir de fumée.

Enfin, dans un post-scriptum important, M. Salicis fait connaître un dispositif ayant pour but de mettre en évidence l'influence dynamique de la lumière. Dans un tube au milieu duquel on a fait le vide, M. Salicis place une feuille d'or. La feuille dans le vide est placée dans les ténèbres. Si vous projetez brusquement sur elle, dit M. Salicis, un rayon lumineux, il est très-vraisemblable que, sous l'action des vibrations lumineuses, cette feuille sera repoussée.

Ce post-scriptum de la communication de M. Salicis, qui date déjà de dix ans, est important, parce qu'il fait connaître le projet d'une expérience dont se préoccupe beaucoup

(1) C'est le produit pur extrait de 431 kilogrammes de divers minerais. Je possède en outre des produits impurs que j'estime pouvoir contenir encore 2 ou 3 décigrammes de gallium.

en ce moment le monde savant. En principe, en effet, M. Salicis indique dès 1865 la probabilité de l'action mécanique des rayons solaires que vient de mettre si admirablement en évidence M. le professeur Crookes, de la Société royale de Londres.

On sait que M. Crookes a réalisé un moulinet qui tourne avec une rapidité saisissante quand on l'expose au froid, à la lumière et à la chaleur. Dans une sphère en verre absolument privée d'air, on a disposé sur un axe quatre branches en croix terminées par une rondelle de mica. La rondelle ou la plaque est noire d'un côté, brillante de l'autre.

D'une part, la chaleur et la lumière sont réfléchies; de l'autre, elles sont absorbées. De là rupture d'équilibre, choc des ondes lumineuses et calorifiques, production de mouvement. Rien de si singulier que ce moulinet qui constitue un thermomètre différentiel d'une extrême sensibilité. Toute différence de chaleur sur un côté et sur le côté opposé se traduit par une rotation énergique.

Est-ce bien la lumière et la chaleur dont les vibrations se transmettent aux palettes et produisent le mouvement, ou bien le vide n'est-il pas parfait au point qu'il ne reste encore dans la boule assez de matière pondérable pour qu'une différence de température n'amène de chaque côté des palettes une variation de pression, et, par suite, une rotation? Les doutes sont permis et la question est pendante.

— Recherches sur les composés du carbone pur dans les météorites; par M. J. Lawrence Smith. — Le but principal de cette étude est d'exposer quelques découvertes récentes qui mettent en évidence les rapports qui existent entre les pierres et les fers météoriques.

Le fait le plus important est relatif au carbone et aux composés carbonifères.

Ce Mémoire contient une description détaillée de mes travaux sur un hydrocarbone sulfuré, dont j'avais dernièrement annoncé la découverte à l'Académie dans les rognons graphitiques des fers météoriques; il cristallise en cristaux aciculaires et incolores, solubles dans l'éther et le sulfure de carbone. J'ai indiqué comment j'ai rencontré le même corps cristallin, ainsi que d'autres composés carbonifères, dans ce que l'on connaît sous le nom de *météorites noires* ou *carbonifères*.

J'ai mentionné également l'existence d'un corps qui ne peut être qu'un sulhydrocarbone dans le résidu des météorites.

Quand ce résidu est entièrement sec, il est inodore; mais, si on le mouille et si on le dissout dans une petite quantité d'eau, il se développe une odeur forte d'*assa fœtida;* desséché de nouveau au bain-marie, il ne répand plus aucune odeur; l'addition d'un peu d'eau développe l'odeur. Cette expérience peut se répéter douze fois sur la même matière; je ne suis même jamais arrivé au point où l'odeur devient imperceptible. Ces composés sulfurés sont en trop petite quantité pour qu'on puisse établir leur véritable nature, mais on peut présumer qu'ils appartiennent à des matières telles que l'hydrate sulfuré d'éthyle ($C^4H^6S^4$) et le quintisulfure d'éthyle ($C^4H^6S^5$).

J'ai examiné les propriétés du graphite météorique, ainsi que de la matière carbonifère des météorites noires; cette matière n'est pas de l'humus, mais se rapproche du carbone hydraté de la fonte de fer blanche, ainsi que l'ont analysé dernièrement MM. Schützenberger et Bourgeois. Le Mémoire qui renferme ces recherches est accompagné d'une série complète d'échantillons démontrant les résultats que j'ai obtenus.

— M. Dumas annonce que M. Boiteau vient de suivre avec soin les transformations de l'œuf d'hiver du Phylloxera : le puceron qui sort de cet œuf ne rejoint pas les racines, mais, au contraire, gagne le sommet des feuilles. En ce moment, on voit l'animal s'élever jusqu'aux feuilles à peine écloses.

— Application directe du sulfure de carbone dans le traitement des vignes phylloxérées. Note de M. Alliès. — L'auteur envoie un nouvel engin, un pieu, comme il dit, qui permettra d'entretenir dans le sol, aussi constamment qu'il sera nécessaire, une atmosphère de sulfure de carbone capable de détruire le Phylloxera sans altérer les vignes. Ajoutons, à ce propos, que M. Alliès, l'auteur des communications parfumées d'encens, n'a pas seul la spécialité de l'emploi direct du sulfure de carbone pour la destruction du Phylloxera, car nous lisons dans la *Chronique* de Libourne, du 30 avril 1876, le récit d'une expérience tentée par M. Rohart et qui a parfaitement réussi, ainsi que le constate la Commission spéciale chargée

par l'Association viticole de Libourne de suivre les expériences du procédé de M. Rohart. Voici cette note de la *Chronique* de Libourne :

Cette Commission avait assisté, au commencement du mois courant, à l'enfouissement de cubes de bois chargés de sulfure de carbone, à raison de 4, 3, 2, et même un seul cube par cep, dans deux pièces de vignes dépendant des propriétés de MM. Giraud frères, à Pomerol, que ces derniers avaient bien voulu mettre à la disposition de M. Rohart, et dans lesquelles la Commission avait constaté, quelques instants auparavant, la présence du Phylloxera sur presque tous les ceps.

Il s'agissait, dans la séance de mercredi dernier, de constater les résultats de cette expérience.

Un assez grand nombre de racines ont été enlevées à 8 ceps choisis alternativement, sur les indications du Président, parmi les sujets les plus malades et aussi sur les plus vigoureux, sur les 150 qui avaient été traités dans la première pièce, à raison de 4 cubes par cep. La même opération a été faite dans la seconde pièce, également sur 8 ceps, parmi les 145 traités par le même nombre de cubes. Un cep entier a été arraché dans chacune des deux pièces, avec les plus grandes précautions, de manière à laisser son système radiculaire intact. Il a été également pris des racines, dans la seconde pièce, à des ceps traités par 3, 2, et même un seul cube, et un de ces derniers ceps a été arraché aussi avec le plus grand soin.

Ces racines, ainsi que les ceps entiers, ont été soumis aux investigations des membres de la Commission et de plusieurs viticulteurs qui s'étaient joints à eux. De nouvelles recherches ont été faites le lendemain dans le laboratoire, à l'aide d'instruments plus parfaits que ceux dont on disposait sur les lieux : il a été impossible de trouver, sur aucune racine, un seul Phylloxera vivant, alors qu'on en voyait un certain nombre de morts, et qu'on remarquait même quelques œufs à demi-éclos, dont les embryons étaient privés de vie.

La présence de Phylloxeras vivants et dont quelques-uns avaient déjà pris la teinte jaunâtre qui les distingue au printemps et pendant l'été, a été par contre très-facilement constatée sur des rangs distants de 3 à 4 mètres de ceux qui avaient été traités.

— Sur un mode nouveau de culture de la vigne sans taille; par M. P. Martin.

— Sur l'emploi de la méthode d'articulation dans l'enseignement donné aux sourds-muets. Mémoire de M. A. Houdin.

— M. Ch. Fauvel adresse pour le concours des prix de médecine et de chirurgie son *Traité pratique des maladies du larynx*; magnifique ouvrage, et déjà signalé comme devant décrocher la timbale. M. Bouillaud, qui présente ce livre, en fait un éloge anticipé qui serait certainement plus accentué et plus complet si l'auteur ne le présentait pas au concours des prix de l'Académie (1).

— La Société industrielle de Mulhouse avait prié l'Académie de vouloir bien se faire représenter à la célébration du cinquantième anniversaire de sa fondation. M. Resal a été désigné par l'Académie. (Voir plus loin le compte rendu que nous donnons.)

— Observations de planètes faites à l'observatoire de Marseille. Note de M. E. Stéphan.

— Phénomènes d'interférence réalisés avec des lames minces de collodion; par M. E. Gripon. Note présentée par M. Jamin.

— Sur la distribution du magnétisme dans les barreaux cylindriques. Note de M. Bouty, présentée par M. Jamin.

— Sur la transmission des courants électriques par dérivation au travers d'une rivière. Note de M. Bouchotte, présentée par M. Edmond Becquerel.

— Sur un nouveau système d'électro-aimant à spires méplates. Note de M. V. Serrin, présentée par M. du Moncel.

— Sur un nouveau sulfate de potasse. Note de M. J. Ogier, présentée par M. Berthelot.

— Sur l'origine du nerf dans le fer puddlé; par M. H. Le Chatelier.

— Sur une nouvelle substance organique cristallisée. Note de M. D. Loiseau, présentée par M. Des Cloizeaux. — L'auteur lui donne le nom de *raffinose*. Cette substance a été obtenue à la raffinerie de MM. A. Sommier et Comp. La composition du corps anhydre se rapproche beaucoup de celle du sucre cristallisé. Son goût est très-peu sucré. A la température de 20° centigrades, l'eau en dissout environ le 7me de son poids, tandis que, à 80 degrés, l'eau la dissout en toutes proportions.

---

(1) 1 volume grand in-8°, de 930 pages, avec nombreuses figures dans le texte, plus 19 planches hors texte, dont 7 en chromolithographie. Prix : 20 francs. Chez Delahaye, éditeur, place de l'École-de-Médecine.

La raffinose, se demande M. Loiseau, ne serait-elle pas le produit organique qui précède la formation du sucre cristallisable?

— Sur une nouvelle méthode pour l'étude de la respiration des animaux aquatiques. Note de MM. F. Jolyet et P. Régnard, présentée par M. Cahours.

— Sur le système cristallin de plusieurs substances présentant des anomalies optiques. Note de M. Er. Mallard, présentée par M. Daubrée.

— Sur un nouveau thermo-cautère; par M. C.-A. Paquelin.

Séance du 8 mai. — M. le général Ibanez (Espagne), président, et MM. Foerster (Allemagne), professeur Herr (Autriche-Hongrie), Stas (Belgique), Govi (Italie), Wild (Russie), général baron de Wrède (Suède), docteur Brock (Norwége), docteur Hirsch (Suisse), membres du comité international des poids et mesures, prennent place dans l'enceinte réservée.

M. le Président de l'Académie prend la parole en ces termes :

J'ai l'honneur d'informer l'Académie que MM. les membres du comité international des poids et mesures assistent à la séance. C'est la première fois que ce comité se réunit à Paris depuis que les divers États qu'il représente ont donné leur sanction légale à la convention préparée par la conférence diplomatique du mètre.

L'intérêt puissant que l'Académie a toujours porté à l'adoption universelle du système métrique, signe sensible de l'union intellectuelle des nations éclairées, fait un devoir à votre Président d'accueillir en votre nom, avec la plus vive sympathie, les membres éminents du comité et de leur faire connaître nos vœux, qui sont ceux de la France, pour l'heureux et prompt accomplissement de l'œuvre de progrès, de civilisation et de paix confiée à leurs grandes lumières et à leur zèle éprouvé.

M. le général Ibanez, président du comité, répond à M. le Président :

Le comité international des poids et mesures n'a pas besoin de renouveler aujourd'hui les assurances de son profond respect et sa reconnaissance à l'Académie des sciences de Paris, dans le sein de laquelle est éclos le système métrique décimal des poids et mesures. En effet, les membres de ce comité ont tous siégé, comme délégués des gouvernements contractants, à la conférence diplomatique qui, à leur demande, a conféré à votre Président en exercice la présidence des conférences générales périodiques des poids et mesures, autorité supérieure de toute l'organisation internationale.

Les souvenirs du passé et le bienveillant accueil que le comité vient de recevoir lui donnent l'assurance que, dans l'accomplissement de sa tâche, les hautes lumières de l'Académie, sa grande autorité et son appui lui seront toujours assurés.

— De l'*osmium*; par MM. Ch. Sainte-Claire Deville et H. Debray. — L'osmium, tel que nous l'obtenons, est un métal bleu, teinté de gris et prenant une couleur violette lorsque la lumière se réfléchit plusieurs fois sur sa surface. Il cristallise en petites trémies très-fines, qui paraissent formées de cubes ou de rhomboèdres voisins du cube. Il est plus dur que le verre, qu'il raye avec facilité.

L'osmium possède la plus grande densité connue. Elle a été trouvée de 22.477.

Pour préparer l'osmium cristallisé, il faut employer de l'acide osmique plusieurs fois distillé et en faire passer la vapeur sur du charbon pur.

On peut transformer l'osmium amorphe en petits cristaux propres à la détermination de sa densité. Pour cela, on le dissout dans trois ou quatre fois son poids d'étain pur, dans un creuset de charbon très-fortement chauffé. En reprenant le culot métallique par de l'acide chlorhydrique bouillant, on dissout tout l'étain.

L'osmium cristallisé qui reste est chauffé pendant plusieurs heures à une température élevée dans un courant d'acide chlorhydrique gazeux. La matière contenue dans une nacelle en charbon de cornue, purifiée par le chlore et placée dans un tube de porcelaine, en sort à l'état d'une poudre cristalline bleu foncé d'une grande pureté.

— M. Pasteur communique l'extrait d'une brochure sur les fermentations que MM. les docteurs Brefeld et Traube lui ont adressée.

On sait que ces deux chimistes avaient combattu la théorie de M. Pasteur, et ce dernier, dans une note lue en février 1875, avait montré le point faible de la méthode expérimentale

employée par les deux chimistes allemands. Or, dans la brochure toute récente du docteur Brefeld, voici la principale conclusion que l'on lit de son nouveau travail :

« Ces résultats, dit-il (résultats obtenus avec le *mucor racemosus*), je les ai confirmés par d'autres sur la levûre de bière. Ils concluent en faveur de Pasteur. Il y a développement, comme il le prétend, dans un milieu privé d'oxygène, et c'est le sucre qui intervient (et non la matière abuminoïde, comme le voulait Traube).

« Mes expériences antérieures, faites avec toute la rigueur possible, m'avaient conduit à regarder les assertions de Pasteur comme erronées; mais je m'empresse aujourd'hui de les reconnaître vraies et de proclamer le service qu'il a rendu en étant le premier qui ait éclairé la marche du phénomène de la fermentation. Par les expériences que je viens d'exposer, j'en suis maintenant persuadé. »

Allons, les savants allemands ne sont pas si noirs qu'on nous les représente, et l'abbé Moigno devrait bien méditer sur cet aveu avant de tant les calomnier, comme il l'a fait dans maintes circonstances. Il n'y a pas de danger qu'il fasse, *lui*, le même aveu au sujet de Louise Lataud, de la petite Bernadette et autres grosses erreurs qu'il a, entraîné par sa foi robuste, propagées dans ses *Mondes*.

— Note sur les transmissions électriques sans fils conducteurs, à propos des communications récentes de MM. Bouchotte et Bourbouze; par M. Th. du Moncel.

L'idée des transmissions électriques sans fils conducteurs n'est pas nouvelle, pas plus que celle de faire fonctionner des appareils électriques sous l'influence de courants issus de plaques métalliques enterrées dans le sol et improprement appelés *courants telluriques*. Dès l'origine de l'installation des premières lignes télégraphiques en Angleterre et en Amérique, on fit des essais à ce double point de vue, et l'on obtint des résultats qui étonnèrent d'abord, mais qui furent promptement expliquées. On peut voir dans l'ouvrage de M. Vail sur le télégraphe électromagnétique américain, publié en 1847, les expériences qui furent entreprises par M. Morse en Amérique, et que j'ai rapportées, moi-même, dans les différentes éditions de mon *Traité des applications de l'électricité*.

Les courants telluriques que l'on peut obtenir avec des plaques enterrées dans le sol sont beaucoup plus énergiques qu'on ne le croit ordinairement ; en prenant les conduites d'eau et de gaz de la ville de Paris, j'ai pu obtenir, en 1861, sur un circuit de 3,123 mètres de fil télégraphique (de 4 millimètres), et avec une boussole des sinus de 30 tours de M. Breguet, un courant qui a pu fournir certains jours une déviation de 6°.24′ et une force électromotrice équivalente à un sixième d'un élément Daniell ; mais ce courant était très-irrégulier. Pendant longtemps, M. Weare, en Angleterre, a fait fonctionner des horloges électriques par ces sortes de courants, et M. Palagi, en 1858, a pu faire marcher très-régulièrement par un moyen analogue un télégraphe entre Paris et Rouen. Il est vrai que les plaques dont il s'était servi étaient constituées par deux sortes de chapelets formés l'un de lames de zinc, l'autre de lames de charbon, lesquels chapelets étaient immergés dans la Seine, l'un à Rouen, l'autre à Paris. Malheureusement ces courants sont très-irréguliers dans leur action et dépendent de beaucoup de circonstances en rapport avec l'état physique du sol et même avec l'état de l'atmosphère, du moins quand la terre est interposée dans le circuit. Les effets de polarisation qui se trouvent développés sous leur influence sont très-énergiques, et comme, en définitive, la pile ne se compose que d'un seul élément dont les électrodes sont aux deux extrémités de la ligne, on ne peut augmenter la tension ni même inverser le sens du courant fourni, à moins d'employer une troisième plaque d'une polarité intermédiaire, comme l'ont proposé MM. Hogé et Pigott, ce qui rend le courant effectif plus faible. Je ne crois donc pas, comme M. Bourbouze, qu'on puisse facilement tirer parti de ces sortes de courants, etc. etc.

— Sur un albâtre calcaire provenant du Mexique, par M. A. Damour. — Cette matière minérale, nouvellement importée en France, est employée à la fabrication de divers objets d'ornement, tels que coupes, guéridons, supports de pendules, etc. Elle est connue dans le commerce sous le nom d'*onyx de Tecali*, au Mexique. Par ses caractères extérieurs, elle se rapproche beaucoup de l'albâtre onyx exploité en Afrique :

Voici l'analyse d'un échantillon remis par M. Boussingault :

Acide carbonique	0gr.4352
Chaux	0gr.5010
Magnésie	0gr.0140
Oxyde ferreux	0gr.0410
Oxyde manganeux	0gr.0022
Eau	0gr.0060
Silice	Traces.
	0gr.9994

— Sur la crue de la Seine et sur les moyens de préserver Paris des débordements du fleuve. Note de M. Belgrand.

« *Conclusion.* — Avec des quais insubmersibles par des crues d'une hauteur donnée, on préservera Paris : 1° des débordements de ces crues en prolongeant les égouts collecteurs des quais jusqu'aux fortifications au fur et à mesure qu'on construira ces quais, en les isolant complétement de la rivière et en les tenant au besoin à leur niveau normal au moyen des machines de l'usine de Clichy; 2° des inondations souterraines, au moyen d'un drainage établi plus bas que les caves submergées et sans communication avec la rivière et les égouts, et en maintenant la nappe à son niveau ordinaire avec des pompes à force centrifuge et des turbines mises en mouvement par les eaux de la Ville. »

— L'Académie procède à la nomination d'un correspondant pour la section de mécanique, en remplacement de feu M. Seguin.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 47,

M. Colladon, de Genève, obtient..... 47 suffrages.

Heureuse Helvétie! M. Le Verrier, lui-même, vote pour elle. Peut-être était-il absent?

L'Académie continue de former ses Commissions, pour le travail des prix, ce qui lui prend beaucoup de temps.

— Nouvelle solution de l'équation générale du quatrième degré. Mémoire de M. Weichold.

— Nouveau système de cartes marines, pour la navigation par arcs de grand cercle. Mémoire de M. Hilleret.

— Extraction du gallium de ses minerais; par M. Lecoq de Boisbaudran. — Pour faire un civet, dit-on, il faut un lièvre. Pour faire quelques centigrammes de gallium il faut d'abord tomber sur des matières qui en contiennent. Or, c'est là le difficile, ou, comme on dirait, la mer à boire. Pour faire cette recherche, 25 kilogrammes au moins de minerai sont indispensables; car, pour obtenir 10 centigrammes, il ne faut pas moins de 500 kilogrammes de minerai dit *riche*. Une fois le merle blanc déniché, on procède alors au traitement. Suit le *modus faciendi*. M. Lecoq divise les blendes qu'il essaye en quatre catégories : A. matières riches; B. matières assez pauvres; C. matières très-pauvres; D. matières dans lesquelles on ne trouve pas de gallium; ou, autrement dit, beaucoup, un peu, très-peu, pas du tout.

— Action du zinc sur les solutions de cobalt. Note de M. Lecoq de Boisbaudran.

— Influence de l'acide carbonique sur la respiration des animaux; par M. Raoult.

— Sur l'acide acétylpersulfocyanique; par M. P. de Clermont.

— Sur les échanges d'ammoniaque entre l'atmosphère et la terre végétale; par M. Th. Schloesing. — Dans cette Note fort importante, l'auteur a reconnu que la terre sèche exposée à l'air emprunte l'ammoniaque à l'atmosphère et qu'elle finit par en contenir à raison de 50 et 83 milligrammes par kilogramme.

L'exhalation d'ammoniaque pendant la sécheresse est donc, selon toute probabilité, une erreur : c'est le contraire qui est vrai.

L'absorption de l'ammoniaque aérienne par une terre sèche préservée de la pluie est nécessairement limitée par l'équilibre de tension; il n'en est plus ainsi pour les terres humides, lorsqu'elles remplissent d'ailleurs les conditions voulues pour la nitrification. L'ammoniaque y est incessamment transformée en nitrates; l'équilibre de tension ne peut donc s'établir, et la terre demeure en état d'absorber constamment l'alcali de l'air. L'absorption est alors subordonnée à la rapidité de la nitrification. Le nitre peut d'ailleurs s'accumuler dans une terre sans gêner la continuation des phénomènes.

En résumé, il résulte des expériences de l'auteur qu'en général la terre végétale emprunte de l'ammoniaque à l'atmosphère.

— Sur l'oscillation de la mi-novembre, observée à Nijni-Novgorod; par M. V. Bobynine.

— Sur l'existence du mercure à l'état de minerai dans le département de l'Hérault; par M. N. Thomas.

— Sur les propriétés des huîtres dites *portugaises;* par M. Champouillon. — L'analyse y démontre, pour 1 kilogramme :

Eau	760 grammes
Une matière colorante, légèrement violacée, et qui semble provenir du foie.	
Iode	0gr.039
Brome	0gr.052

Les huîtres, en raison de leur composition spéciale, constituent un élément précieux et théoriquement propre à prévenir la scrofule, les engorgements ganglionnaires, le rachitism et peut-être aussi la phthisie.

— Action de l'acide iodhydrique sur la quercite; par M. L. Prunier. — L'emploi de l'acide iodhydrique, comme agent réducteur, a servi à MM. Berthelot et De Luca, qui ont employé, les premiers, les composés iodés dans ce genre d'action à changer la glycérine en éther allyliodhydrique et en propylène, puis à MM. Erlen Meyer et Wanklyn à transformer la mannite et la dulcite en éther isohexyliodhydrique. M. de Luynes est passé de la même manière de l'erythrite à l'alcool butylique.

Ces réactions ont servi à définir la formule de ces différents corps et à dévoiler leur constitution.

J'ai cherché à effectuer sur la quercite une opération du même genre, en me plaçant d'abord dans les conditions indiquées par les auteurs qui se sont occupés de recherches analogues, M. Bouchardat notamment.

— Analyse du platine natif magnétique de Nischne-Tagilsk (Oural); par M. Terreil. — La partie neuve de cette Note est la présence du nickel pour 100 grammes de minerai dans la proportion de 0gr.75. — M. Daubrée fait remarquer à ce sujet que les météorites présentent plusieurs traits de ressemblance avec le platine natif.

— Anatomie du cœur des crustacés; par J. Dogiel.

— M. Emm. Liais adresse une Note sur des astéroïdes observés de jour à l'Observatoire impérial de Rio-Janeiro. MM Fizeau et Le Verrier pensent que ce que M. Liais a pris pour un essaim de bolides n'est probablement qu'une nuée d'insectes, comme cela a déjà été reconnu une fois ou deux. Cependant M. Le Verrier attendra d'avoir lu le Mémoire de l'auteur avant de rien affirmer.

M. Gélis nous a adressé un article de réclamation au sujet du dernier Mémoire que nous avons publié « *sur l'emploi du sulfure de sodium dans le tannage,* » cet article était composé et nous devions le faire passer, mais à moins de faire une huitième feuille, nous sommes obligé de le remettre au prochain numéro, car il ne forme pas moins de cinq pages.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Inhumation et crémation, Mémoire adressé au Conseil municipal de Paris par M. le docteur Gannal.

Plaidoyer bien présenté et raisonné en faveur de la crémation. Erudition, bon sens et moyens pratiques proposés en vue de cette révolution radicale dans les inhumations. Voilà ce qu'on trouve dans cette brochure de quelques pages seulement.

Annuaire de la pharmacie française et étrangère; par M. le docteur Ch. Méhu. — Première année de la nouvelle série qui continue l'*Annuaire pharmaceutique* fondé par Reveil (1). — Au bureau du *Moniteur scientifique*, auquel cet Annuaire sert de complément, rue de Buci, 12, Paris.

J'ai à rendre compte d'un petit livre, qui vient de paraître avec deux noms bien connus et qui peuvent faire considérer toute recommandation comme superflue. Ce n'est pas l'éloge de ce livre que j'entreprends, mais bien d'en démontrer l'utilité.

Le docteur Méhu est pharmacien de l'hôpital Necker, lauréat de l'Académie des sciences et membre très-actif de la Société de pharmacie de Paris. L'éditeur est le docteur Quesneville, le directeur du *Moniteur scientifique*, ce qui explique son intervention dans cette publication, il a désiré compléter son journal, pourtant déjà si fourni.

Ces deux noms devraient être un gage assuré de succès, et ils le seront, si les pharmaciens, vraiment dignes de cette profession honorable, comprennent leurs intérêts et veulent se tenir au courant des sciences qui viennent aboutir dans leurs officines.

Nous en dirons autant pour leurs élèves, auxquels ce livre s'impose surtout.

L'*Annuaire de pharmacie* contient 575 pages in-18. Son prix, 2 fr. 50 par la poste, est à la portée de toutes les bourses. On y trouve les matières suivantes :

1° Mesures et poids étrangers, d'après les pharmacopées et l'*Annuaire du Bureau des longitudes;*

2° Un chapitre contenant les décrets, circulaires et règlements nouveaux sur la pharmacie, les écoles, etc. L'organisation de la pharmacie en Russie et en Allemagne ;

3° Les découvertes récentes et les recherches importantes en chimie minérale et organique. Je cite au hasard : Un réactif pour l'acide carbonique libre dans les eaux potables, la solubilité des bicarbonates alcalins, le sulfate d'aniline employé comme réactif des nitrates et des chlorates, la décomposition de certains sels par l'eau, le silicate de potasse, la préparation de la magnésie calcinée, divers alcaloïdes des quinquinas, la conine, l'apomorphine, la codéine, la digitaline, l'émétine, la koussine, la solanine, la conifèrine, la vanilline, la cotarnine, les acides formique, malique, salicylique, les essences de cochléaria, d'achillea, de cresson, de capucine, d'arnica, etc.

4° Dans les pages consacrées à la chimie animale, on trouve des recherches sur le lait, sur le dosage de l'acide urique, sur les matières biliaires, sur le dosage de l'albumine, l'action de l'ozone sur le sang et plusieurs mémoires sur les liquides pathologiques des plèvres, de la tunique vaginale, de l'épididyme enkysté, sur les calculs intestinaux, par M. Méhu lui-même, qui lui ont valu un prix à l'Académie des sciences, etc. ;

5° La partie pharmaceutique traite de la glicyrrhizine de mon collègue Roussin de la pharmacie militaire, des préparations phosphorées, de divers emplois de l'acide oléique, des sirops divers, des produits glycérinés, de la pepsine, de la gaze anti-septique, du vin de quinquina, de l'amygdaline, de l'agaric blanc, de la conservation des sangsues, etc. ;

6° La physique n'a point été oubliée. On y trouve les recherches de M. Gernez sur l'ébullition, la fluorescense de l'huile de ricin, etc. ;

7° La toxicologie comprend des études cliniques sur le phosphore rouge, la présence du cuivre dans le corps humain (M. Méhu aurait pu rappeler les recherches de Millon, dont les jeunes chimistes affectent trop de ne pas reconnaître le mérite supérieur), la recherche de l'arsenic, la recherche du phosphore, l'empoisonnement par l'osmium, l'action sur l'économie de l'acide salicylique, de la quinoléine, etc. ;

8° L'histoire naturelle et la matière médicale sont représentées par des articles sur la culture de l'opium en Autriche, le jaborandi, le galbanum, la gomme ammoniaque, le sagapé-

(1) Il reste encore quelques collections complètes des Annuaires précédents. Prix des 11 volumes : 16 fr. 50.

num, l'assa-fœtida, la gomme gutte, le damiana, les salsepareilles, l'aloès, la rhubarbe, le poivre, l'ivraie, les camphres, les quinquinas, le seigle ergoté, etc. J'en passe, et des quantités;

9° *Hygiène et thérapeutique.* — Conservation des viandes, kumys, action de l'aconit, etc.;

10° *Falsifications, essais et dosages.* — Fraudes du thé, acide sulfurique dans le vinaigre, huiles essentielles, cannelles, tannin du vin, azote des engrais (question tant à l'ordre du jour et que tout pharmacien est appelé à traiter), sulfocarbonates (pensons à la vigne, quoique ce moyen paraisse absolument irréalisable dans les grands pays producteurs, à cause de la grande quantité d'eau qu'il exige), alun dans le pain et la farine, empoisonnement par le café-chicorée falsifié avec des graines de jusquiame, alcool méthylique dans l'alcool de vin, falsification des quinquinas par la quinoïdine, etc.;

11° *Applications industrielles.* — Elimination des phosphates des cendres de betterave, vert de chrôme, encres diverses, etc.

Le livre est terminé par le mémoire complet de M. Joulie sur le dosage de l'acide phosphorique par la méthode *citro-uranique.* Ce mémoire, d'une importance capitale, ne comprend pas moins de 68 pages. C'est un guide parfait pour les pharmaciens appelés à analyser des engrais, des noirs de raffineries, etc. C'est la seule méthode qui donne des résultats exacts. Elle vient d'être adoptée tout récemment par la commission des engrais de la Société d'agriculture de France. Ce mémoire seul vaut le prix de l'annuaire.

M. Méhu rédige avec talent une revue des travaux de pharmacie publiés à l'étranger, dans le *Journal de pharmacie et de chimie.* C'est un polyglotte distingué aussi bien qu'un pharmacien émérite, ce qui lui a permis de recueillir, mieux que pas un, les matériaux de son livre auquel nous souhaitons succès complet et de nombreux successeurs; encourageons donc l'entreprise, en achetant ce modeste et utile petit livre.

A. Commaille,
Pharmacien en chef à l'hôpital militaire de Marseille.

Librairie de J.-B. Baillière et fils, éditeurs.

Formulaire officinal et magistral international, comprenant environ quatre mille formules des pharmacopées légales de la France et de l'étranger, ou empruntées à la pratique des thérapeutistes et des pharmacologistes, avec les indications thérapeutiques, les doses des substances simples et composées, le mode d'administration, l'emploi des médicaments nouveaux, etc., suivi d'un Mémorial thérapeutique par M. le docteur Jeannel, pharmacien inspecteur, membre du Conseil de santé des armées, etc. — 1 vol. in-18 de 1000 pages. — Deuxième édition. Paris, 1876. — Prix : 6 francs.

Ce formulaire, qu'il ne faut pas confondre ni avec *l'Annuaire de la pharmacie française et étrangère* du docteur Méhu, ni avec *l'Annuaire thérapeutique* raisonné du docteur Bouchardat, est surtout un recueil de formules, et l'auteur, ayant pour éditeurs les propriétaires du Codex, a pu, sans être inquiété, copier toutes ces formules qui se trouvent dans ce livre officiel. Il y a joint aussi celles du Formulaire des hôpitaux civils de Paris et des hôpitaux militaires. On voit qu'il y a des gens heureux et à qui il est donné de faire un gros livre, d'avoir pour éditeurs les meilleures maisons de Paris, et cela sans y mettre beaucoup de leur propre fonds. Le livre du docteur Jeannel a du succès, et qui s'en étonnerait, puis qu'il s'adresse à la fois aux médecins et aux pharmaciens? Et ajoutons, pour être juste, qu'il est *classé avec méthode* et d'une utilité *incontestable.*

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

65664 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

415e Livraison. JUILLET Année 1876

Avis aux Abonnés.

Nous avons l'honneur de prévenir nos abonnés de Paris qui n'ont pas acquitté le montant de leur abonnement pour 1876, que nous leur ferons présenter la quittance de **20** francs dans le courant de juillet.

Nous ferons également remettre à ceux d'entre eux qui n'ont pas retiré encore l'*Annuaire complémentaire du Moniteur scientifique* pour 1875-1876, ce petit volume, avec la quittance de **2** fr. **50** c., montant de ce supplément de publication. Quant à nos abonnés de province, nous les engageons à nous écrire de suite s'ils veulent l'*Annuaire*, et de nous envoyer comme supplément de prix un bon de 2 fr. 50 c., sur la Poste, à notre ordre, ou des timbres-poste pour cette somme. Notre traite leur sera présentée à partir de juillet.

SOMMAIRE

Pages.

Revue de physique; par M. R. Radau..... 643

Le coefficient de dilatation de l'air. — Les conductibilités électrique et calorifique. — Nouveaux pyromètres. — Nouveau spectroscope. — Mesure des indices de réfraction des liquides. — Valeur des métaux..... 643

Action de l'ammoniaque et des ammoniaques composées sur les chlorures phosphoplatineux et phosphoplatinique; par M. Georges Quesneville..... 659

Recherches sur la fermentation visqueuse; par *feu* A. Commaille (Chapitre II. Suite)..... 673

La résorcine; ses divers modes de préparation et ses propriétés; par M. F. Reverdin..... 692

Matières colorantes dérivées de la résorcine (avec une planche d'échantillons); par M. Louis Durand..... 696

Sur l'emploi des sulfures alcalins dans le travail des peaux; par M. A. Gélis..... 699

Impuissance des sulfocarbonates contre le Phylloxera..... 704

Les derniers progrès de l'industrie chimique (suite des *Rapports d'Hofmann*)..... 706

Mortiers et ciments; par M. Frédéric Knapp..... 706

Pages.

Académie des sciences..... 726

Séance du 15 mai. — M. Résal rend compte de sa mission auprès de la Société industrielle de Mulhouse. — M. Le Verrier. — M. Yvon Villarceau. — M. Berthelot. — Présence du Phylloxera dans les vignes submergées; par M. Tronchaud. — Sur la présence du sélénium dans l'argent d'affinage; par M. H. Debray. — Recherches chimiques sur la végétation; par M. B. Corenwinder. — Sur le cœur des crustacés; par M. Dogiel. — Sur un nouveau minéral des Pyrénées; par M. E. Bertrand. — Sur les propriétés antiseptiques du borax; par M. Bedoin. — M. Chasles présente plusieurs Mémoires, etc., etc..... 726

Séance du 22 mai. — M. Le Verrier. — M. Yvon Villarceau. — Scrutins pour l'élection d'un membre dans la section de médecine et de chirurgie. — M. Vulpian est élu. — Sur les images photographiques obtenues au foyer des lunettes astronomiques; par M. A. Angot. — Action des acides organiques sur les tungstates de soude et de potasse; par M. J. Lefort. — Sur quelques propriétés physiques des eaux communes; par M. A. Gerardin. — Sur le plomb contenu dans certaines pointes de platine employées dans les paratonnerres; par M. S. de Luca. — M. A. Milius adresse une Note sur un cyanure de potassium contre le Phylloxera. — Modifications dans les piles électriques; par M. Onimus. — Sur les azotures et carbures de niobium et de tantale; par M. A. Joly. — Acide pyrotartrique normal; par M. Reboul. — Électrolyse des dérivés de l'aniline, etc.; par M. Goppelsræder. — Sur la nature des substances minérales assimilées par les champignons; par M. L. Cailletet. — Action de la fumée des fours à chaux sur les vignes; par M. Ch. Husson, etc., etc..... 729

Séance du 29 mai. — Sur les sels formés par le peroxyde de manganèse; par M. Ed. Fremy. — Sur le radiomètre de M. Crookes; par M. Fizeau. — Le Caucase et ses eaux minérales; par M. J. François. — Théorie des spectres; observations sur la dernière communication de M. Lockyer. — Sur un quino-acétate de chaux; par M. E. Gundelach. — Sur les fraudes que l'on rencontre sur les pointes de paratonnerres; par M. R. Francisque Michel. — Sur une observation de cécité déterminée par les éclairs; par M. Netter, etc., etc..... 734

Séance du 5 juin. — M. Vulpian, dont la nomination est approuvée, prend place au fauteuil. — Le président de la Société industrielle de Mulhouse remercie l'Académie de s'être fait représenter à la fête du cinquantième anniversaire de sa fondation. — Recherches astronomiques de M. Le Verrier et dépôt des *Annales* qui renferment ses tables. — Sa profession de foi spiritualiste et allusion à celle qu'a prononcée M. Dumas dans la séance de l'Académie française. — Passage de la profession de foi spiritualiste de M. Dumas. — Sur la formation thermique de l'ozone; par M. Berthelot. — Sur l'absorption de l'azote libre par les matières organiques à la température ordinaire; par M. Berthelot. — De l'origine des ferments organisés. — M. Pasteur empoigne M. Fremy et ne le lâche plus. — M. Fremy se tire d'embarras en annonçant qu'il enverra sa brochure, *qui se vend peu*, à tous ses confrères. — De l'influence de certains sels et de la chaux sur les observations saccharimétriques; par M. A. Muntz, etc., etc..... 736

Sur un nouveau procédé de titrage des matières astringentes; par M. Ferdinand Jean..... 740

Machines à glace, à acide sulfureux; par M. Raoul Pictet..... 744

Notice nécrologique sur Charles-Emile Kopp; par M. Frédéric Goppelsræder..... 748

Renseignements..... 751

École supérieure de l'industrie de Rouen..... 751

Champ d'expériences de Vincennes..... 752

Publications nouvelles..... 752

REVUE DE PHYSIQUE

Par M. R. Radau.

Le Coefficient de dilatation de l'air.

On emploie généralement, pour calculer la dilatation de l'air entre zéro et 100 degrés, sous la pression atmosphérique, le nombre 0.3665, que M. Regnault a déduit de ses célèbres expériences. Toutefois, ce nombre n'élimine point les écarts du gaz par rapport à la loi de Mariotte. Le nombre 0.36706, que M. Regnault a obtenu par quatre observations sous pression constante, est cependant considéré comme moins sûr, en raison des causes d'erreur auxquelles la méthode est sujette. Ainsi, à 100 degrés, plus du tiers de l'air n'était point soumis à cette température.

Un physicien russe dont les travaux nous ont déjà occupés plus d'une fois, M. Mendéléef, poursuivant ses recherches sur l'élasticité des gaz, a cherché une méthode qui fût à l'abri de ces causes d'erreur, et il vient de publier les résultats qu'il a obtenus en l'appliquant en collaboration avec M. Kaïander.

L'appareil employé se compose d'un vase ovoïde d'une capacité d'environ 50 litres, dont le volume a été préalablement déterminé par un jaugeage au mercure, et d'un ballon d'environ 13 litres qui communique avec ce vase par un manomètre à pétrole en forme de tube en U. Le vase et le ballon peuvent d'ailleurs être isolés au moyen d'obturateurs à mercure munis de robinets. Le ballon reste plongé dans un bain dont la température est maintenue aussi fixe que possible; le vase ovoïde est tour à tour placé dans de la vapeur d'eau et entouré de glace. Un tube capillaire sert à y introduire, dans le second cas, la quantité de mercure nécessaire pour rétablir la pression diminuée par le changement de température. On y parvient facilement, grâce au manomètre à pétrole (la tension de l'air dans le vase ovoïde est égale à la tension de l'air dans le ballon, plus la petite colonne liquide du manomètre). Quand on a obtenu une température uniforme et une pression constante, on laisse écouler le mercure jusqu'au repère qu'il atteignait au début dans le tube capillaire.

Le poids P du mercure écoulé variait toujours entre 1004 et 1012 grammes. En désignant par T la température du bain de vapeur (qui diffère un peu de 100 degrés, selon l'état du baromètre), par V le volume du vase ovoïde à zéro en grammes de mercure (V = 3772), par k la variation de capacité de ce vase pour 1 degré ($k = 0^{gr}.1066$), et en laissant de côté certaines petites corrections, le coefficient α est donné, entre zéro et 100 degrés, par la formule :

$$\alpha = \frac{P + kT}{T(V - P)}.$$

M. Mendéléef a trouvé par cette méthode que, pour des pressions de $0^{m}.750$ à $0^{m}.770$, le coefficient de dilatation de l'air, entre zéro et 100 degrés, est :

$$\alpha = 0.0036843,$$

en d'autres termes, que l'unité de volume occupe à 100 degrés le volume 1.36843 (1).

Dans une autre Note, *sur les écarts dans les lois relatives aux gaz* (2), M. Mendéléef s'occupe des constantes qui entrent dans la formule bien connue par laquelle, depuis Clapeyron, s'exprime l'ensemble des deux lois de Mariotte et de Gay-Lussac. On sait que, d'après la loi de Mariotte ou de Boyle, on a, pour une température constante :

$$pv = p'v',$$

où v, v' sont les volumes successifs et p, p' les pressions correspondantes d'un même gaz. Il

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 21 février 1876.
(2) *Ibid.*, 14 février 1876.

s'ensuit que le produit pv sera en général une fonction de la température, et qu'il restera constant, si la température ne varie pas.

La loi de Gay-Lussac donne, pour une pression constante :

$$\frac{v}{1+\alpha t} = \frac{v'}{1+\alpha t'},$$

où v, v' sont les valeurs qui correspondent aux températures t, t' ; d'après cela, le rapport $\frac{v}{1+\alpha t}$ serait donc une simple fonction de la pression, et égal à une constante tant que la pression ne varie pas. Si maintenant nous considérons le rapport $\frac{pv}{1+\alpha t}$, la première loi nous apprend qu'il est indépendant du volume et de la pression, la seconde qu'il est indépendant de la température; il s'ensuit qu'il est égal à une constante,

$$\frac{pv}{1+\alpha t} = \text{const.}$$

C'est la formule qui représente les lois de Mariotte et de Gay-Lussac combinées. La constante est ici variable avec la nature du gaz; mais en invoquant encore la loi d'Avogrado (1) et d'Ampère (2), d'après laquelle le nombre des molécules chimiques contenu dans l'unité de volume est le même pour tous les gaz, on peut écrire cette équation sous la forme suivante :

$$apv = \mathrm{K}(\mathrm{C}+t)\mathrm{M},$$

où K est une constante dont la valeur est la même pour tous les gaz (3) ; a est le poids d'une molécule chimique, le poids atomique de l'hydrogène étant pris pour unité ($a = 2$ pour l'hydrogène, $= 28$ pour l'azote, $= 28.84$ pour l'air) ; M est le poids du gaz en kilogrammes, et p la pression par mètre carré en kilogrammes ($p_o = 10333$), v le volume en mètre cubes ; enfin $\mathrm{C} = \frac{1}{\alpha}$.

Cette formule fournit l'expression la plus complète des propriétés des gaz voisins de l'état parfait ; malheureusement, ce n'est qu'une formule d'approximation, suffisante, il est vrai, pour les applications pratiques, mais qui est loin de représenter rigoureusement les résultats des expériences si précises de M. Regnault. Ces expériences semblent prouver d'abord que la compressibilité des gaz augmente avec la pression, d'où il suit que la quantité C diminue quand la pression augmente ; il se trouve aussi que C diminue quand le poids moléculaire et par suite la densité du gaz augmente. Dès lors, il faut poser

$$\mathrm{C} = \mathrm{C}_0 - \mathrm{A}p - \mathrm{B}a$$

La constance de C par rapport à la température est une convention sur laquelle se fonde la détermination même des températures. La limite maximum de C paraît être

$$\mathrm{C}_0 = 273^\circ.$$

Pour le coefficient K, M. Mendéléef pense qu'il peut être représenté par une expression analogue, et il pose

$$\mathrm{K} = \mathrm{K}_0 + \mathrm{A}'p + \mathrm{B}'a.$$

Le signe + donné ici au coefficient de p signifie que la compressibilité est *plus petite* que celle qui résulterait de la loi de Mariotte ; c'est, en effet, ce que les expériences de MM. Natterer et Cailletet ont démontré pour des pressions considérables, et celles de MM. Mendéléef et Kirpitchof pour des pressions inférieures à 1 atmosphère; mais M. Regnault a trouvé, entre 1 et 30 atmosphères, une compressibilité *plus grande* que celle qui résulte de la loi de Mariotte. Sous la pression de 1 atmosphère, les valeurs de K pour les divers gaz sont les suivantes :

---

(1) *Journal de physique*, t. LXXIII, 1811.

(2) *Annales de chimie*, t. XC, 1814.

(3) Elle est à peu près le double de l'équivalent mécanique de la chaleur ($\mathrm{K} = 2\,\mathrm{E}$).

HYDROGÈNE	AZOTE	OXYDE DE CARBONE	ACIDE CARBONIQUE	PROTOXYDE D'AZOTE	CYANOGÈNE	ACIDE SULFUREUX
$a = 2$	28	28	44	44	52	64
$K = 844$	846	849	854	857	893	893

Depuis quelques années, M. Mendéléef a entrepris des recherches expérimentales qui ont pour but de compléter les données de M. Regnault relatives à la dilatation des gaz. Il a déjà publié une partie de ses résultats dans le premier volume de son ouvrage sur *l'Élasticité des gaz*, qui, malheureusement, est écrit en langue russe et par conséquent accessible seulement à un petit nombre de physiciens. C'est à ces recherches que se rattachent les deux notes dont on vient de lire l'analyse.

Il est intéressant de rapprocher ces résultats d'un travail qu'un physicien de Vienne, M. Maurice Kuhn, a publié tout récemment sur *les rapports qui existent entre le volume, la pression et la température des gaz* (1).

L'équation qui exprime l'ensemble des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, à savoir :

$$\frac{pv}{1 + \alpha t} = \text{const.}$$

suppose évidemment que, pour un volume constant,

$$\frac{p}{1 + \alpha t} = \frac{p'}{1 + \alpha t'}$$

en d'autres termes, que le *coefficient de tension* d'un gaz (sous volume constant) est le même que son *coefficient de dilatation* (sous pression constante). Or, c'est ce qui n'a jamais lieu, d'après les expériences très-précises de M. Regnault, qui a toujours trouvé des valeurs un peu différentes pour les deux coefficients, ainsi qu'on peut le voir dans le tableau suivant. Le coefficient de dilatation de l'azote n'ayant pas été observé par M. Regnault, on y a suppléé par la valeur théorique trouvée par M. Schrœder van der Kolk (2).

Gaz	Coefficient de tension.	Coefficient de dilatation pour $p = 760$ millimètres.
Hydrogène	0,003667	0,003661
Air	3665	3670
Azote	3668	3671
Oxyde de carbone	3667	3669
Acide carbonique	3688	3710
Protoxyde d'azote	3676	3719
Acide sulfureux	3845	3903
Cyanogène	3829	3877

L'existence de deux coefficients différents pour la tension sous volume constant et pour la dilatation sous pression constante est incompatible avec la loi de Mariotte ; il est même facile de s'assurer qu'elle exclut la possibilité d'une loi quelconque de la forme :

$$f(v, p) = t.$$

Au reste, les expériences d'Arago et de Dulong, aussi bien que celles de M. Regnault, ont montré que la loi de Mariotte n'est exactement suivie par aucun gaz.

M. Kuhn s'est demandé si ces difficultés ne tiendraient pas en partie à la définition même de la température. Le degré de température tel qu'on le définit d'ordinaire est une partie aliquote de la dilatation d'un corps choisi comme corps thermométrique, entre deux points fixes,

(1) *Carl's Repertorium*, t. XI, 5, p. 327-359.
(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXVI, p. 429.

qui sont d'habitude le point de fusion de la glace et le point d'ébullition de l'eau sous une pression atmosphérique de 760 millimètres. La température t est donc déterminée par l'équation :

$$v = v_0(1 + \alpha t)$$

dans laquelle v_0 est le volume initial du corps thermométrique à zéro, et α le centième de sa dilatation entre zéro et le point d'ébullition de l'eau (dilatation rapportée au volume v_0). Il s'ensuit que

$$dt = \frac{dv}{\alpha v_0}.$$

Or, cette définition n'est guère naturelle, car le degré de température dt dépend ainsi de la dilatation *absolue* du corps thermométrique, rapportée à un volume initial arbitraire v_0. Ne serait-il pas plus naturel, dit M. Kuhn, de définir la température par la dilatation *relative*, c'est-à-dire rapportée au volume actuel v, en posant :

$$dt = \frac{dv}{\alpha v},$$

ce qui donnerait

$$v = v_0 . e^{\alpha t}.$$

Dans l'ancienne formule, le coefficient de dilatation α du corps thermométrique dépen essentiellement du volume initial, car il doit être changé lorsqu'on veut compter la température à partir d'un autre repère. Ainsi, lorsqu'on compte t à partir du point d'ébullition, en rapportant la dilatation au volume v_1 qui répond à ce point fixe, la formule devient

$$v = v_1(1 + \alpha_1 t),$$

et le coefficient α_1 est loin d'être égal à α, il est

$$\alpha_1 = \frac{\alpha}{1 + 100\alpha}.$$

Au contraire, la nouvelle définition proposée par M. Kuhn aurait l'avantage de rendre α indépendant du volume initial, pourvu que le volume initial fût aussi le point de départ de t, ainsi qu'il est facile de s'en assurer.

Lorsqu'on veut appliquer cette définition aux gaz, il faut la compléter en introduisant la pression. Quelle est la relation entre le volume, la pression et la température des gaz qui prendra la place de l'ancienne formule déduite des lois de Mariotte et de Gay-Lussac ?

On posera

$$dt = \frac{dv}{\alpha v} + \frac{dp}{\beta p},$$

équation différentielle qui donne immédiatement

$$v^\beta p^\alpha = C . e^{\alpha\beta t},$$

en désignant par C une constante, et par α, β, les coefficients de dilatation et de tension qu se déduisent des anciens pour la nouvelle définition de t.

Les anciens coefficients sont, d'après M. Regnault, pour l'air atmosphérique :

Coefficient de tension...	0.0036650
Coefficient de dilatation.	0.0036706

En faisant toujours $t = 0$ pour le point de fusion de la glace, et $t = 100$ degrés pour le point d'ébullition de l'eau sous la pression de 760 millimètres, on connaît le rapport des volumes qui correspondent à ces deux limites sous pression constante (1.36706), et celui des pressions qui correspondent à ces limites sous volume constant (1.36650). On en déduit les valeurs des coefficients α, β :

$$\text{Coefficient de tension... } \beta = \frac{\text{log. nat. } 1.36650}{100} = 0.00312253$$

$$\text{Coefficient de dilatation. } \alpha = \frac{\text{log. nat. } 1.36706}{100} = 0,00312663$$

et celle du rapport $\omega = \frac{\alpha}{\beta}$,

$$\omega = 1.001313.$$

En introduisant ce rapport, la relation entre la pression, le volume et la température d'un gaz peut s'écrire de cette manière :

$$v p^{\omega} = C . e^{\alpha t},$$

et, pour une température constante, on aura

$$v p^{\omega} = \text{const.}$$

C'est la relation qui prend la place de la loi de Mariotte, si l'on admet que le coefficient de tension diffère du coefficient de dilatation, ainsi que cela semble résulter des observations.

Nous avons déjà dit que la loi de Mariotte n'est vérifiée rigoureusement pour aucun gaz connu. En comprimant divers gaz de manière à les réduire à un volume moitié moindre, M. Regnault ne trouvait pas une pression double de la pression initiale, mais une pression qui différait plus ou moins de cette valeur théorique. Avec l'air, les pressions réellement observées étaient toujours un peu plus petites que le double de la pression initiale, comme le montrent les chiffres suivants :

Pression initiale p_0.	Pression finale p.
$738^{mm}.72$	$2\,p_0 - 2^{mm}.08$
$2112^{mm}.53$	$- 11^{mm}.65$
$4140^{mm}.82$	$- 26^{mm}.85$
$9336^{mm}.41$	$- 118^{mm}.16$

Le rapport $R = \frac{v_0 p_0}{v p}$, au lieu d'être égal à l'unité, était toujours plus grand ou plus petit, comme on le voit par les exemples suivants :

AIR		ACIDE CARBONIQUE		HYDROGÈNE	
p_0.	R.	p_0.	R.	p_0.	R.
738.7	1.001414	764.0	1.007597	.....	.....
2112.5	1.002765	3186.1	1.028698	2211.2	0.998584
9336.4	1.006366	9620.0	1.155865	9176.5	0.992933

Ces différences sont trop fortes pour être attribuées à des erreurs d'observation, et elles prouvent que théoriquement la loi de Mariotte n'est pas exacte; ce n'est qu'une bonne formule d'approximation. Sous le rapport pratique, ces écarts n'ont cependant qu'une importance très-restreinte, et on peut se dispenser d'en tenir compte dans la plupart des applications.

En examinant de plus près les écarts constatés par M. Regnault, on voit que l'azote, l'acide carbonique et l'oxygène se comportent comme l'air, c'est-à-dire que leur compressibilité est excessive et augmente avec la pression. L'acide sulfureux, l'ammoniaque, le cyanogène, se rangent dans la même catégorie, et ils se compriment encore davantage. Au contraire, la compressibilité de l'hydrogène diminue quand la pression augmente, et elle est toujours moindre que celle qui résulte de la loi de Mariotte.

Pour expliquer ces résultats, M. Regnault suppose qu'un gaz parfait ou gaz idéal suivrait exactement la loi de Mariotte, loi limite dont les gaz réels s'écartent en plus ou en moins, suivant leur nature et suivant les conditions dans lesquelles on les place. Ainsi, d'après les expériences de M. Regnault, l'acide carbonique se conforme à la loi de Mariotte lorsqu'on le considère à la température de 100 degrés (1). Généralisant cette donnée, M. Regnault admet que tous les gaz trop compressibles à la température ordinaire, comme l'air, l'acide carbo-

(1) D'après M. Amagat, l'acide carbonique suit la loi de Mariotte à 250 degrés, l'acide sulfureux la suit à 350 degrés (*Moniteur scientifique*, 1871, p. 581).

nique, etc., s'approcheraient progressivement de la loi de Mariotte en s'échauffant; qu'arrivés à une température déterminée pour chacun d'eux, ils auraient une compressibilité normale, conforme à cette loi, et que, devenant de moins en moins compressibles au delà de cette limite, ils s'écarteraient de nouveau de la loi de Mariotte, mais en sens contraire, comme l'hydrogène à la température ordinaire (1). Ce dernier gaz, s'il était suffisamment refroidi, se comporterait à son tour comme les autres gaz à la température ordinaire, c'est-à-dire qu'il offrirait une compressibilité trop grande. En résumé, la compressibilité des gaz augmente lorsqu'on les refroidit, c'est-à-dire lorsqu'ils se rapprochent de leur point de liquéfaction.

Mais les pressions employées par M. Regnault étaient comprises entre 1 et 30 atmosphères; les résultats qu'on obtient avec des pressions beaucoup plus grandes ou beaucoup plus petites sont assez différents. M. Natterer, vers 1854, a fait quelques expériences où la pression dépassait 2700 atmosphères. Malheureusement, elles ne sont pas à l'abri de certaines objections. M. L. Cailletet, en 1870, a soumis l'air et l'hydrogène à des pressions comprises entre 1 et 800 atmosphères, la température étant maintenue toujours à 15 degrés (2). Voici quelques-unes des valeurs trouvées pour le rapport R.

Pression.	Air.	Hydrogène.
—	—	—
60 atmosphères.	1.0131	0.9810
80 —	1.0118	.....
100 —	1.0098	0.9552
200 —	0.9990	0.9158
400 —	0.8672	0.8347
605 —	0.7215	0.7580
705 —	0.6660	.....

On voit que la compressibilité de l'hydrogène continue de diminuer à mesure que la pression augmente; mais la compressibilité de l'air, après avoir continué d'augmenter jusqu'à la pression de 60 atmosphères, atteint un maximum à partir duquel elle décroît d'une manière très-sensible, et même plus rapidement que celle de l'hydrogène (3).

Nous avons enfin les expériences de MM. Mendéléef et Kirpitchof sur les pressions faibles. Ces physiciens sont descendus jusqu'aux pressions représentées par $^1/_2$ millimètre de mercure. Ils ont trouvé que le produit pv, au lieu de tendre vers une valeur constante, diminue à mesure que la pression devient moindre; les écarts par rapport à la loi de Mariotte se manifestent donc ici en sens inverse de celui qu'auraient pu faire prévoir les expériences de M. Regnault, où le produit pv augmentait quand la pression décroissait. En outre, les écarts deviennent de plus en plus sensibles à mesure que la pression diminue. Voici les résultats de l'une des expériences de M. Mendéléef, exécutée à la température de 17°.5. La seconde colonne renferme le rapport du produit pv au produit p_0v_0 correspondant à 646 millimètres.

Pressions.	Rapport.
—	—
646 millimètres.	1.0000
486 —	0.9996
207 —	0.9987
105 —	0.9973
52 —	0.9931
15 —	0.9655

Il est vrai que ces résultats ne sont point confirmés par les récentes expériences de M. Amagat, qui paraissent avoir été instituées avec beaucoup de soin (4). M. Amagat trouve que, sous de faibles pressions, l'air suit encore sensiblement la loi de Mariotte. Quatre séries d'expé-

(1) D'après les expériences de M. Amagat, il paraîtrait pourtant que, lorsqu'on élève la température de l'hydrogène, ce gaz devient plus compressible.

(2) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, mai 1870.

(3) M. Cailletet nous écrit qu'il a repris ces expériences sur une très-grande échelle, à l'aide d'un manomètre d'une construction nouvelle, qu'il se propose de faire bientôt connaître.

(4) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 17 avril 1876.

riences où la pression initiale était de $6^{mm}.5$ lui ont donné pour le rapport R (à des températures comprises entre 10 et 12 degrés) les valeurs suivantes :

1.0018, 1.0035, 1.0011, 1.0018,

et trois séries où la pression initiale était de $10^{mm}.5$ ont donné pour le même rapport :

1.0000, 0.9998, 1.0022.

Il résulte pourtant de toutes ces recherches que la loi de Mariotte ne peut être employée avec sécurité qu'entre des limites restreintes de pression et de température. Il vaut maintenant la peine de voir si la nouvelle définition de la température proposée par M. Kuhn a réellement pour effet de diminuer les divergences entre l'expérience et le calcul.

On voit d'abord que le rapport R ne devra plus être égal à l'unité, mais qu'on aura

$$R = \frac{v_0\, p_0}{v\, p} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\omega - 1}.$$

Dans les expériences de M. Regnault, nous avons généralement $\frac{p}{p_0} = 2$; le rapport en question sera donc plus grand que l'unité toutes les fois que $\omega > 1$, c'est-à-dire toutes les fois que le coefficient de dilatation surpassera le coefficient de tension, comme dans le cas de l'air, de l'acide carbonique, etc. Au contraire, le rapport R sera plus petit que l'unité quand $\omega < 1$, comme dans le cas de l'hydrogène. Jusque là, M. Kuhn est d'accord avec M. Regnault; mais sa formule donne pour le rapport R une valeur indépendante de la pression initiale p_0; avec $\omega = 1.001313$ et $\frac{p}{p_0} = 2$, on trouve, par exemple, que $R = 1.000911$, tandis que nous avons vu que R croît avec la pression initiale, depuis 1.001414 jusqu'à 1.006366.

D'un autre côté, en comparant les pressions de l'air sous volume constant, à zéro et à 100 degrés, M. Regnault a constaté que le coefficient de tension augmentait avec la pression initiale; pour l'air, il était, par exemple,

0.003648 avec $p_0 =$ 110 millimètres.
0.003665 760 —
0.003709 3655 —

Il en était de même pour le coefficient de dilatation, qui était :

0.0036706 sous la pression constante de 760 millimètres.
0.0036964 — 2620 —

Or, la formule de M. Kuhn donnerait

$$100\,\beta = \log \text{nat} \frac{p_{/}}{p_0},$$

et de même

$$100\,\alpha = \log \text{nat} \frac{v_{/}}{v_0},$$

où $p_{/}$ est la pression et $v_{/}$ le volume constaté à la température de 100 degrés, et comme, d'après M. Regnault, les rapports $\frac{p_{/}}{p_0}$ et $\frac{v_{/}}{v_0}$ ne sont pas constants, il est clair que les coefficients α, β, de M. Kuhn, ne peuvent pas non plus être des constantes. M. Kuhn trouve, il est vrai, diverses objections à faire au procédé expérimental suivi par M. Regnault; mais, en attendant que nous ayons d'autres données expérimentales, il faut bien nous en tenir à celles que nous possédons.

Selon M. Kuhn, les expériences de Dulong et Arago sont peut-être moins précises dans les détails, mais leur méthode serait moins sujette à des erreurs systématiques dues à la dilatation des tubes de verre.

En appliquant sa formule aux mesures exécutées par Dulong et Arago en 1829, M. Kuhn trouve que les écarts entre l'observation et le calcul sont en général plus petits que lorsqu'on fait usage de la formule de Mariotte. Voici quelques exemples que nous empruntons au tableau qui renferme ces comparaisons :

Pression.	Volume observé.	Loi de Mariotte.	Différence.	Kuhn.	Différence.
760 millimètres.	501.3	.....	.....	.....	.....
$3612^{mm}.48$	105.247	105.47	+ 0.223	105.249	+ 0.002
$5000^{mm}.78$	76.095	76.193	+ 0.098	75.998	— 0.097
$20236^{mm}.66$	18.833	18.872	+ 0.039	18.746	— 0.087
$20498^{mm}.68$	18.525	18.588	+ 0.063	18.506	— 0.019

La supériorité de la nouvelle formule est encore plus visible lorsqu'on régularise les chiffres fournis par les observations, de manière à atténuer l'influence des erreurs accidentelles. Voici quelques exemples :

Pression.	Volume corrigé.	Kuhn.	Différence.
4.8 atmosphères.	105.286	105.259	— 0.027
6.1 —	82.204	82.186	— 0.018
6.6 —	76.021	76.005	— 0.016
7.6 —	66.248	66.235	— 0.013
17.4 —	28.662	28.660	— 0.002
21.8 —	22.881	22.882	+ 0.001
24.3 —	20.574	20.578	+ 0.004
26.6 —	18.739	18.748	+ 0.009
27.0 —	18.498	18.508	+ 0.010

La différence moyenne est — 0.007, et elle est assez petite pour qu'on puisse dire que la nouvelle formule satisfait aux observations de Dulong et Arago sur la compression de l'air atmosphérique, jusqu'à la pression de 27 atmosphères.

M. Kuhn essaie ensuite sa formule sur les observations de M. Regnault. Nous avons déjà dit que cette formule fait prévoir que le rapport R sera > 1 pour les gaz dont le coefficient de dilatation surpasse le coefficient de tension (en supposant $p > p_0$). Dans les expériences de M. Regnault, on a généralement $\frac{p}{p_0} = 2$, mais quelquefois aussi $\frac{p}{p_0} = 3$, et les valeurs du rapport R sont très-différentes pour ces deux cas, ce qui s'accorde avec la formule de M. Kuhn. De même, on voit que R différera d'autant plus de l'unité que ω sera plus grand, et, en effet, on a pour l'acide carbonique

$$\omega = 1.005117,$$

et ce gaz s'écarte beaucoup plus de la loi de Mariotte que l'air. Mais nous avons vu, d'un autre côté, que les expériences de M. Regnault ne justifient point l'hypothèse que α, β, sont des constantes.

M. Kuhn a essayé de déterminer la valeur de $\omega = \frac{\alpha}{\beta}$ pour l'air atmosphérique de différentes manières. De la première série de M. Regnault, on tire, à l'aide de la valeur moyenne du rapport R,

$$\omega = 1.001989.$$

De même le premier groupe d'observations faites pour la détermination du coefficient de tension donne

$$\omega = 1.001948.$$

Malheureusement, nous avons vu que les observations faites sous des pressions croissantes ne permettent pas de considérer ω comme une constante. Ainsi, les expériences qui se rapportent à la pression $p = 9336$ millimètres donneraient

$$\omega = 1.009155.$$

Pour $\frac{p}{p_0} = 2$, on a d'ailleurs généralement

$$\frac{\omega - 1}{R - 1} = 1.44,$$

et l'on voit que la partie fractionnaire du rapport ω varie proportionnellement à la partie fractionnaire du rapport R.

Dans un travail postérieur de M. Regnault (1), on trouve encore quelques expériences exécutées d'après la méthode de Dulong et Arago. M. Kuhn les a comparées à sa formule. Voici quelques chiffres empruntés aux tableaux où il réunit ces comparaisons. Le calcul a été fait avec $\omega = 1.001313$.

Volume.	Pression.	vp	vp^{ω}
1914.90	776.79	148747	150053
1413.27	1052.18	148701	150066
1025.35	1449.62	148637	150064
759.89	1954.96	148555	150041
400.05	3706.63	148284	149892
260.88	5670.82	147940	149629

L'écart entre les valeurs extrêmes du produit vp est 807 ; entre les valeurs extrêmes de vp^{ω}, il est 424 ; mais il n'est pas nul. Pour l'annuler, il faudrait au moins doubler la partie fractionnaire du nombre ω.

Jusqu'à présent, on peut seulement dire que la formule proposée par M. Kuhn permet de diminuer les écarts entre l'observation et le calcul ; mais elle est loin d'expliquer tous les résultats des expériences. Il faudrait aussi voir dans quelle mesure elle s'accorde avec la théorie mécanique de la chaleur.

M. Athanase Dupré, dans sa *Théorie mécanique de la chaleur*, emploie la loi de Mariotte comme loi de première approximation, et, comme loi de seconde approximation, celle des *covolumes* ; il appelle *covolume* la constante c_0 de la formule

$$p(v + c_0 v_0) = A(B + t),$$

qu'il substitue à la loi combinée de Mariotte et de Gay-Lussac, et dans laquelle v_0 est le volume normal (2).

Lorsque la température ne varie pas, on trouve, à très-peu près :

$$R - 1 = \frac{vp}{v'p'} - 1 = c_0 \frac{p' - p}{10333} \frac{B}{B + t}.$$

La fonction R — 1 de M. Regnault est donc proportionnelle à la différence des pressions. Les expériences donnent, en moyenne, à la température de 4 ou 5 degrés,

p'	$\frac{p'}{p}$	R	*covolumes.*
1,9 atmosphères.	2.0	1.0014	0.0014
5.5 —	2.0	1.0027	0.00100
8.4 —	3.0	1.0034	0.00063
10.8 —	2.0	1.0032	0.00062
17.0 —	3.1	1.0056	0.00049
17.6 —	2.0	1.0045	0.00052
25.5 —	3.0	1.0088	0.00053
25.3 —	2.0	1.0062	0.00052
27.8 —	1.8	1.0057	0.00046

M. A. Dupré adopte pour l'air $c_0 = 0.00051$, et il explique les valeurs différentes trouvées pour les pressions faibles par une cause d'erreur inhérente à la méthode d'observation, qui est la condensation du gaz contre les parois des tubes de verre (3). Pour les autres gaz, M. Dupré trouve :

Gaz.	covolumes.
Azote.	0.00044
Hydrogène.	— 0.00055
Acide carbonique.	0.00719
Oxygène.	0.00078

(1) *Mémoire sur la chaleur spécifique des fluides élastiques.*

(2) *Théorie mécanique de la chaleur*, p. 61.

(3) D'après M. Amagat, cette cause d'erreur serait cependant facile à éviter.

M. Hirn, dans sa *Théorie mécanique de la chaleur* (1), admet d'abord avec raison que, dans tous les corps, il existe un certain volume atomique Ψ qui est invariable et qu'il faut déduire du volume apparent v qu'occupe pour nous le gaz, si nous voulons établir la relation des pressions et des volumes. De là une première correction de la loi de Mariotte, qui s'écrit dès lors :

$$p(v - \Psi) = \text{const.}$$

Deux expériences de M. Regnault ont montré que le volume de l'hydrogène étant respectivement réduit à $\frac{1}{10}$ et à $\frac{1}{20}$, la pression, au lieu de passer de 1 à 10 et à 20, s'élève à 10,05607 et à 20,26872. On en déduit pour Ψ les deux valeurs suivantes :

$$\Psi = 0.000623,$$
$$= 0.000697.$$

Des considérations sur le travail interne et sur l'attraction moléculaire dans les gaz conduisent ensuite M. Hirn à la formule suivante :

$$\frac{(p + r)(v - \Psi)}{T} = \text{const.},$$

où l'attraction moléculaire r peut s'exprimer en fonction de r_0, qui correspond à l'état initial, et du volume actuel v, car on a :

$$r = r_0 \left(\frac{r_0 - \Psi}{v - \Psi}\right)^{1 + \alpha}.$$

M. Hirn a même découvert une relation qui existe entre la pression r et le poids atomique des corps (2).

Somme toute, il faut avouer que de nouvelles expériences seront nécessaires pour décider quelle est la part des erreurs d'observation dans les écarts que les nombres de M. Regnault et de ses successeurs présentent par rapport aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Ce qui, au point de vue de la théorie, parle en faveur du binôme de dilatation $(1 + \alpha t)$, qui figure dans les anciennes formules, c'est qu'au fond il représente la *température absolue*, puisque

$$1 + \alpha t = \alpha T.$$

Dans ce sens, α est une constante, et nous avons $\frac{1}{\alpha} = 274$ degrés ; mais alors α ne représente plus qu'une *valeur limite* du coefficient de tension ou du coefficient de pression. La loi de Mariotte et de Gay-Lussac peut maintenant s'écrire :

$$vp = AT,$$

mais il est évident que le facteur A ne sera pas rigoureusement constant. On voit que la pression s'annule quand la température tombe au zéro absolu, ce qui est conforme aux idées sur lesquelles repose la théorie mécanique de la chaleur. Au contraire, la formule de M. Kuhn n'admet pas de zéro absolu, car la pression p ne s'annule que pour une température négative infinie ; ce serait un nouvel argument contre cette formule.

On sait que la théorie des gaz, telle qu'elle a été développée par Krœnig, Clausius, Maxwell et d'autres, nous ramène à l'ancienne hypothèse de Daniel Bernoulli, d'après laquelle les molécules, indépendantes les unes des autres, exécutent des mouvements de translation rectiligne dans tous les sens, avec des vitesses très-différentes, mais dont les vitesses moyennes sont les mêmes autour de chaque point, dans chaque direction. On peut donc considérer toutes ces vitesses, et par suite toutes les forces vives, comme égales à la valeur moyenne.

Quand le gaz est enfermé dans un vase, les molécules en frappent sans cesse les parois intérieures ; ces chocs, qui se succèdent à des intervalles infiniment rapprochés, ont lieu dans

---

(1) *Exposition de la théorie mécanique de la chaleur*, par G.-A. Hirn ; 3e édition. Paris, 1876, Gauthier-Villars ; t. II, p. 207.

(2) *Ibid.*, p. 325.

toutes les directions, et les composantes normales de leurs résultantes agissent en chaque point de la paroi comme une pression continue, normalement appliquée. Comme d'ailleurs les molécules se réfléchissent sur les parois en gardant indéfiniment la même vitesse, la pression p qu'elles exercent est, d'après Clausius, égale à la force qui, appliquée en sens opposé, détruirait leur vitesse normale u et leur donnerait ensuite une vitesse contraire $-u$, c'est-à-dire qu'elle est égale à la force qui leur imprimerait une vitesse $2u$. On peut enfin décomposer toutes les vitesses suivant trois axes rectangulaires, dont l'un est normal à la paroi, et comme nous n'avons à tenir compte que de la composante normale, c'est comme si un tiers seulement des molécules venait frapper la paroi au point considéré. Soit donc N le nombre des molécules contenues dans l'unité de volume, m la masse d'une molécule, la pression sera

$$p = 2 \cdot \frac{N}{3} \cdot \frac{m u^2}{2} = N \frac{m u^2}{3}.$$

En désignant par n le nombre total des molécules contenues dans le volume v, on aura

$$p v = \frac{n m u^2}{3}.$$

La force vive des molécules étant proportionnelle à la température absolue T, nous avons

$$\frac{m u^2}{2} = h \cdot T.$$

D'autres considérations, que nous ne développerons pas ici (1), montrent que la constante h, c'est-à-dire la force vive moléculaire correspondant à l'unité de température est égale à une fois et demie l'équivalent mécanique de la chaleur,

$$h = \frac{3}{2} E.$$

On tire de là :

$$p v = n E T.$$

Or, le nombre n des molécules contenues dans la masse gazeuse s'obtient en divisant le poids M de cette masse par le poids a d'une molécule, d'où

$$a p v = M E T.$$

Il faut ici faire $a = 1$ pour l'hydrogène, et alors cette formule est d'accord avec celle qui a été donnée plus haut d'après M. Mendéléef, et dans laquelle E se trouve remplacé par $K = 2E$, parce qu'on suppose $a = 2$ pour l'hydrogène. Soit encore w le volume gazeux d'une molécule, on aura $v = n w$, et par conséquent

$$p w = E T.$$

Conformément aux unités adoptées ici, le volume w est ici celui d'un kilogramme d'hydrogène, lorsque le gaz considéré est l'hydrogène.

D'après M. Clausius, la force vive totale d'un gaz se compose de la force vive qui correspond aux vitesses de translation des molécules et de celle qui naît des mouvements atomiques dans l'intérieur de chaque molécule ; cette dernière est, dans l'état d'équilibre, une fraction constante de la première (0.6 pour l'hydrogène). C'est l'ensemble de ces forces vives qu'il faut considérer lorsqu'il s'agit de la recherche des chaleurs spécifiques.

Les équations ci-dessus permettent encore d'évaluer en mètres la vitesse de translation u des molécules pour les divers gaz. M. Clausius a trouvé :

Pour l'hydrogène.....	1844 mètres.
— l'oxygène.....	461 —
— l'azote.....	492 —

Toutes les considérations qui viennent d'être exposées semblent militer en faveur du maintien du binôme $(C + t)$ ou $(1 + \alpha t)$ dans les formules de dilatation. Il s'agit seulement de

(1) Voyez S. Subic, *Annales de Poggendorff*, t. CXLVII, p. 454.

trouver une définition satisfaisante de la température. M. L. Lorenz (1) propose de ramener le degré de température aux mêmes unités qui sont aujourd'hui employées dans la théorie de l'électricité.

Le degré de température, en mesure absolue, serait l'élévation de température qui fait naître une chaleur égale à l'unité de travail dans le même nombre d'atomes que l'unité d'électricité dégage d'un électrolyte normal (du type R Cl).

Un courant d'intensité 1, agissant sur l'acide chlorhydrique concentré, dégage en une seconde $\frac{1}{960}$ de milligramme d'hydrogène et un nombre équivalent d'atomes de chlore, c'est-à-dire en tout un nombre d'atomes égal à celui que renferme $\frac{1}{480}$ de milligramme d'hydrogène. Or, la chaleur spécifique de l'hydrogène à pression constante est 3.41, et sa chaleur spécifique à volume constant 2.436, l'unité de chaleur étant celle qui élève de 1 degré centigrade la température de 1 milligramme d'eau. Il faut donc 2.436 calories pour échauffer d'un degré centigrade le nombre d'atomes contenus dans 1 milligramme d'hydrogène. L'équivalent d'une calorie est ici = 433 milligrammètres, et le poids d'un milligramme étant = 9806 unités absolues ($g = 9806$ millimètres), nous avons

$$E = 433 \cdot 9806000 = 425 \cdot 10^7 \text{ unités absolues,}$$

l'unité de longueur étant toujours le millimètre.

Pour échauffer d'un degré centigrade 1 milligramme d'hydrogène, il faut donc une quantité de chaleur égale à

$$2.436\,E = 1035 \cdot 10^7 \text{ unités absolues,}$$

et pour échauffer d'autant le nombre d'atomes que renferme $\frac{1}{480}$ de milligramme d'hydrogène, il faut une quantité de chaleur équivalente à

$$216 \cdot 10^5 = 21600000 \text{ unités absolues.}$$

La quantité de chaleur équivalente à 1 unité absolue produit donc, dans le même nombre d'atomes, une élévation de température égale à

$$\frac{1}{21600000} \text{ de degré centigrade,}$$

et il s'ensuit qu'un degré centigrade équivaut à $216 \cdot 10^5$ degrés absolus, si nous adoptons la nouvelle définition proposée par M. Lorenz.

Les conductibilités électrique et calorifique.

On a longtemps admis, comme un fait empirique, que la conductibilité relative des métaux pour la chaleur était proportionnelle à leur conductibilité électrique. Or, des recherches récentes ont montré que le rapport des deux conductibilités n'est pas constant, mais qu'il varie avec la température. En effet, MM. Matthiessen et Bose (2) ayant mesuré les conductibilités des métaux suivants : argent, cuivre, or, zinc, cadmium, étain, plomb, arsenic, antimoine, bismuth, ont constaté que, chauffés depuis zéro jusqu'à 100 degrés, ils perdent tous 29.307 pour 100 de leur pouvoir conducteur. La résistance augmente donc de 41.46 pour 100 (dans le rapport de 1 : 41). Plus tard, il est vrai, MM. Matthiessen et Vogt (3) ont trouvé que le fer pur faisait exception à cette règle : il perd à 100 degrés jusqu'à 38 pour 100 de sa conductibilité électrique. La température absolue, comptée à partir de — 273 degrés, augmente en même temps dans le rapport de 1 : 1.366.

Au contraire, la conductibilité pour la chaleur paraît être indépendante de la température,

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXLVII, p. 433.
(2) *Ibid.*, t. CXV.
(3) *Ibid.*, t. CXVIII.

d'après l'ensemble des expériences anciennes. Angstrœm pourtant a trouvé pour le cuivre une diminution de 15 à 21 pour 100 (de zéro à 100 degrés), et, pour le fer, une diminution de 29 pour 100 ; et M. Forbes, pour le fer, 16 ou 22 pour 100. Ce qui est certain c'est que les variations de la conductibilité thermique sont beaucoup moins sensibles que celles de la conductibilité électrique. M. Lorenz (3) en conclut qu'on ne sera pas très-loin de la vérité en admettant que le rapport des conductibilités d'un métal pour la chaleur et l'électricité *varie comme la température absolue*. Mais cette loi ne s'applique qu'aux métaux purs, homogènes et à l'état solide ; dans les autres cas, bien des causes de perturbation peuvent modifier le pouvoir conducteur. Pour les corps transparents, une de ces causes est le rayonnement intérieur, qui augmente la conductibilité thermique.

La loi ainsi restreinte, M. Lorenz démontre que le rapport des deux conductibilités, lorsqu'on les exprime en unités absolues, en les ramenant au millimètre, au milligramme et à la seconde de temps, devient exactement *égal* à la température absolue.

Pour un métal dont la conductibilité électrique relative serait égale à 1, celle de l'argent étant supposée = 100, les expériences comparatives de M. Neumann montrent que la conductibilité thermique absolue serait en moyenne = 0.90, les unités étant celles de M. Angstrœm (le centimètre, la minute de temps, la calorie). Converti en unités absolues, ce nombre devient 296. La température absolue T, à zéro, est de 273 degrés, et en degrés absolus,

$$T_0 = 273 \times 21600000 = 589 \cdot 10^7.$$

Il s'agit maintenant de déterminer la conductibilité électrique correspondante en unités absolues. La conductibilité relative du mercure à zéro peut être prise = 1.72, celle de l'argent étant = 100. Pour avoir la conductibilité électrique qui correspond au nombre 296 trouvé plus haut, il faut donc diviser par 1.72 la conductibilité absolue du mercure ; ou bien, pour avoir la résistance correspondante, il faut multiplier par 1.72 l'unité de résistance Siemens (qui est la résistance d'une colonne de mercure). D'après Weber, l'unité Siemens serait :

$$S = 1.0257 \cdot 10^{10} \text{ en unités absolues ;}$$

d'après le Comité de l'Association britannique, on aurait :

$$S = 0.964 \cdot 10^{10}.$$

En multipliant par 1.72 la première de ces deux valeurs, on trouve pour la résistance électrique qui correspond à la conductibilité thermique 296 le nombre $1.764 \cdot 10^{10}$. Si la loi posée par M. Lorenz est vraie, le produit de ces deux nombres doit être égal à la température absolue T_0. Or, on trouve

$$296 \times 1.764 = 522, \text{ au lieu de } 589.$$

Le produit est trop petit de 13 pour 100 ; mais cet écart peut tenir à l'incertitude des conductibilités thermiques.

Il faut d'ailleurs ajouter que M. Lorenz a su donner à sa loi une base théorique. Par d'ingénieuses considérations sur le mode de propagation de l'énergie, — électrique ou thermique, — dans l'intérieur des corps, il montre que la relation

$$x = kT,$$

qui lie les deux pouvoirs conducteurs, établit une quasi-identité entre les équations différentielles qui définissent la propagation de l'électricité et celle de la chaleur ; il suffit de remplacer le potentiel par la température absolue, et de faire abstraction de la transformation d'électricité en chaleur. On arrive ainsi à des résultats fort curieux : par exemple, on trouve que la plus grande élévation de température qu'un courant puisse produire en un point quelconque d'un conducteur est inférieure à la demi-différence des tensions électriques des deux surfaces polaires. La force électromotrice d'un élément Daniell étant égale à $12 \cdot 10^{10}$ unités absolues, la demi-différence des tensions est égale à $6 \cdot 10^{10}$ unités, ou bien à 2780 degrés centigrades ; ce serait donc là le maximum de chaleur que l'élément Daniell pourrait créer dans un conducteur, s'il ne s'échauffait pas lui-même ; en réalité, cette limite ne dépassera

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXLVII, p. 435.

pas 2500 degrés. On fait ici abstraction des étincelles qui peuvent naître aux endroits où le circuit est interrompu.

Nouveaux pyromètres.

Dans le Bulletin annuel (*Programme*) de l'École technique de Chemnitz, M. Weinhold avait publié en 1873 un travail sur l'emploi du calorimètre ordinaire à la mesure des températures élevées; ce Mémoire a été publié ensuite dans les *Annales de Poggendorff* (t. CXLIX). Le principe de la méthode est facile à saisir. Une masse sphérique de fer forgé, dont on connaît le poids et la chaleur spécifique, est d'abord exposée pendant quelque temps à la température qu'il s'agit de déterminer, puis on la jette brusquement dans l'eau d'un calorimètre, et on observe l'élévation de température produite par la chaleur que le fer cède à l'eau. Soit P le poids de la sphère de métal, c sa chaleur spécifique, K le poids de l'eau (y compris celui du calorimètre réduit en eau), enfin soit t_0 la température initiale, t la température finale de l'eau, T la température cherchée, qui a été communiquée à la sphère, on aura

$$c\,(\mathrm{T} - t)\,\mathrm{P} \;=\; (t - t_0)\,\mathrm{K}.$$

M. Weinhold a trouvé la chaleur spécifique du fer forgé égale à :

$$0.105907 \;+\; 0.006538\,\frac{t}{100} \;+\; 0.00066477\left(\frac{t}{100}\right)^2.$$

Mais, dans la formule ci-dessus, il faut prendre pour c la valeur moyenne de la chaleur spécifique entre les deux températures T et t, qui est

$$0.105907 \;+\; 0.003269\,\frac{\mathrm{T} + t}{100} \;+\; 0.0002216\,\frac{\mathrm{T}^2 + t^2 + \mathrm{T}\,t}{10000}.$$

On aura donc, pour trouver l'inconnue T, l'équation du troisième degré :

$$0.1059\left(\mathrm{T} - t\right) \;+\; 0.00327\,\frac{\mathrm{T}^2 - t^2}{100} \;+\; 0.000222\,\frac{\mathrm{T}^3 - t^3}{10000} \;=\; \left(t - t_0\right)\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{P}},$$

qu'on pourra résoudre par tâtonnement, ou bien à l'aide de tables auxiliaires, calculées d'avance avec les constantes de l'appareil.

M. C.-H. Schneider, ingénieur civil à Leipzig, a calculé des tables de ce genre pour un calorimètre de sa construction, qui n'est autre chose que l'appareil de M. Weinhold, perfectionné dans quelques détails d'ailleurs peu importants, et dont on trouve la description dans l'un des derniers cahiers du *Répertoire* de Carl (1). M. Schneider a réduit en une table à deux entrées le produit $c\,(\mathrm{T} - t)$, dont la valeur est égale à $(t - t_0)\,\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{P}}$; connaissant cette dernière quantité, on trouve T dans la table, qui a pour arguments les températures T et t.

Voici quelques-unes des expériences que M. Schneider a faites avec son appareil, pour vérifier la valeur de c trouvée par M. Weinhold.

T	t	t'	K	P	c observé.	c calculé.
99°	16°.4	17°.4	1008gr.75	109gr.42	0.1129	0.1088
275°	14°.2	16°.0	1040gr.88	64gr.52	0.1121	0.1172
430°	13°.9	15°.5	1057gr.61	32gr.74	0.1247	0.1248
1035°	16°.4	18°.8	1044gr.04	14gr.35	0.1718	0.1624

Les températures T étaient obtenues par des bains de vapeur d'eau, de paraffine fondue, de vapeur de soufre et de vapeur de zinc. La brusque introduction de la boule de fer dans le calorimètre n'occasionnait aucun dégagement de vapeur. Mais il est bon de percer cette boule de plusieurs trous, afin d'en faciliter le refroidissement; autrement, il peut arriver qu'elle éclate lorsqu'on s'en sert plusieurs fois de suite pour des expériences où elle est portée au rouge-blanc. Le poids de la boule devra nécessairement varier selon les températures qu'on

(1) T. XI, p. 2 et 3; 1875.

aura à déterminer; on prendra une boule plus petite pour les températures très-élevées, afin d'éviter que l'eau du calorimètre ne s'échauffe trop fortement.

L'année dernière, M. Salleron a publié de son côté la description d'un pyromètre qui repose sur le même principe. Au lieu d'une boule de fer, il emploie un cylindre de cuivre, du poids de 100 grammes; le calorimètre contient un demi-litre d'eau. La formule qu'il emploie est très-simple :

$$T - t = 50\,(t - t_0),$$

en supposant $c = 0.10$ pour le cuivre; mais il est clair qu'on ne peut s'en servir qu'entre des limites de température assez restreintes, car la chaleur spécifique du cuivre varie aussi bien que celle du fer, quoique moins rapidement, à mesure qu'on élève la température.

Au delà de 1000 degrés, on remplace le cuivre par du platine; avec une masse de 157 grammes, on a, d'après M. Salleron,

$$T - t = 100\,(t - t_0).$$

Pour obtenir une valeur exacte de T, il faudrait évidemment tenir compte des variations de la chaleur spécifique des métaux; mais le calcul est toujours facile à l'aide d'une petite table auxiliaire du produit $c\,(T - t)$.

Nouveau spectroscope.

M. Stoney a imaginé un nouveau système de spectroscopes, où l'objectif est remplacé par un miroir qui sert à la fois de miroir télescopique et de collimateur. Le faisceau lumineux, renvoyé par un prisme sur le miroir, revient sur ses pas pour se disperser dans un prisme de sulfure de carbone, est réfléchi de nouveau vers le miroir et parcourt une quatrième fois le tube avant d'arriver à l'oculaire. D'après M. Stoney, on gagnerait ainsi sous le rapport de l'économie, et plus encore sous celui du poids et de la simplicité de l'appareil.

Mesure des indices de réfraction des liquides.

On doit à Wollaston une méthode pour déterminer rapidement l'indice de réfraction des liquides dont on ne possède qu'une petite quantité. Cette méthode est fondée sur la réflexion totale. On sait que, lorsqu'un liquide est en contact avec un prisme de verre, les rayons qui traversent ce dernier éprouvent, à la surface de contact, une réflexion qui, sous un certain angle (l'*angle limite*), se change en réflexion totale. Le sinus de l'angle limite étant égal au rapport des indices de réfraction du verre et du liquide, il suffit de mesurer cet angle pour déduire l'indice du liquide de celui du verre; mais il faut que ce dernier soit supérieur à l'indice du liquide, condition qu'on ne peut réaliser lorsqu'on opère avec des liquides fortement réfringents. En outre, l'appareil de Wollaston exige un prisme rectangle, et il est difficile de faire l'angle du prisme exactement de 90 degrés.

MM. Terquem et Trannin viennent d'indiquer un procédé à la fois plus simple et plus précis, fondé sur le même principe, mais qui dispense de l'emploi d'un prisme : il repose sur ce fait qu'une lame d'air, comprise entre deux glaces parallèles et placée dans un liquide, réfléchit totalement les rayons qui la frappent sous l'angle limite du liquide par rapport à l'air.

L'appareil dont on a besoin pour réaliser cette expérience se compose de pièces que l'on trouve dans tous les cabinets de physique : 1° une cuve fermée par deux glaces parallèles, où l'on verse le liquide; 2° un goniomètre, ou simplement un cercle divisé horizontal, avec deux lunettes dont l'une sert de collimateur; 3° une plaque formée de deux lames de verre bien planes, collées le long des bords seulement (par de la gomme lorsqu'on étudie les liquides alcooliques, hydrogènes carbonés, essences, etc., et par du baume de Canada lorsqu'il s'agit de dissolutions aqueuses).

La mince couche d'air emprisonnée entre les deux lames de verre constitue la surface réfléchissante sur laquelle doit s'opérer la réflexion totale des rayons qui traversent la cuve, placée entre les deux lunettes alignées horizontalement. La plaque est soutenue par une tige qui permet de la maintenir verticale et de la faire tourner dans le liquide autour d'un axe

vertical jusqu'à ce qu'elle forme avec le faisceau de rayons horizontal un angle égal à l'angle limite; à ce moment, l'image de la fente du collimateur, vue dans la lunette qui sert à viser, disparaît complétement par suite de la réflexion totale qui se fait sur la lame d'air. Après avoir déterminé la position de la plaque, on la fait tourner de manière à l'incliner en sens inverse par rapport aux rayons incidents et à obtenir de nouveau la réflexion totale dans une position symétrique; la moitié de l'angle dont on l'a fait tourner est l'angle limite cherché.

Si l'on éclaire la fente avec une lumière monochromatique, l'image disparaît presque instantanément aussitôt que l'inclinaison de la plaque atteint l'angle limite; avec la lumière du jour, l'image passe d'abord par le jaune, l'orangé, le rouge, et s'évanouit tout d'un coup quand sa coloration correspond au rouge extrême de la région marquée par la raie A. Les tubes à hydrogène où l'on fait passer l'étincelle électrique donnent deux changements de teinte correspondant aux raies principales du spectre de cet élément. Les disparitions de l'image peuvent généralement être déterminées à quinze secondes près. La méthode de MM. Terquem et Trannin est donc à la fois très-expéditive et suffisamment précise, lorsqu'on veut mesurer l'indice de réfraction d'un liquide avec une approximation ne dépassant pas 4 décimales; elle mérite certainement d'être recommandée aux physiciens. Voici quelques mesures obtenues par ce procédé; nous mettons en regard les nombres trouvés soit par Fraunhofer, soit par Dale et Gladstone :

Liquides.	Raies.	Température.	Indices.	Mesures anciennes.
Eau	C	18 degrés.	1.3317	1.33171 F.
Id.	D	18 —	1.3336	1.33358 F.
Benzine	A	19°.5	1.4846	1.4860 D.
Glycérine	A	18 degrés.	1.4672	1.4664 D.
Alcool amylique	A	18 —	1.4000	1.3990 D.
Sulfure de carbone.	A	20 —	1.6078	1.6076 D.

Valeur des métaux.

Voici, d'après un journal anglais, les valeurs actuelles des divers métaux ramenées au franc et au kilogramme:

	Le kilogramme.		Le kilogramme.
Indium	29.150 francs.	Argent	216 francs.
Vanadium	28,680 —	Cobalt	90 —
Ruthénium	16,060 —	Cadmium	68 —
Rhodium	8,030 —	Bismuth	42 —
Palladium	7,490 —	Sodium	37 fr. 50
Uranium	6,610 —	Nickel	28 50
Osmium	3,730 —	Mercure	17 25
Iridium	3,643 —	Antimoine	4 07
Or	3,459 —	Étain	3 75
Platine	1,322 —	Cuivre	2 85
Thallium	1,215 —	Arsenic	1 65
Chrome	666 —	Zinc	1 20
Magnésium	533 —	Plomb	0 77
Potassium	264 —	Fer	0 22

D'après l'*Annuaire du Bureau des longitudes* le kilogramme d'or vaut 3,444 fr. 44 c., et le kilogramme d'argent 222 fr. 22 c.; les prix des deux métaux sont dans le rapport légal de $15\ ^1|_2 : 1$, et c'est ce rapport qui est la base du double étalon. Mais en fait l'or vaut seize fois plus que l'argent, qui se trouve déprécié à la suite de la découverte des mines si riches de l'État de Nevada, qui ont donné naissance à la ville de Virginia-City, et qui se groupent autour du fameux filon de Comstock. Tandis que les *placers* de la Californie produisent moins chaque année, le rendement des mines de Nevada va toujours en croissant. Prises ensemble, les mines du Mexique, de la Bolivie, du Pérou, du Chili, ne viennent qu'après celles de Virginia-City, et ne les suivent même que de très-loin.

Les trois mines du globe qui ont fourni le plus d'argent, — la Veta-Madre (veine-mère), de Guanajato, et la Veta-Grande, de Zacatecas, au Mexique, et la mine de Potosi en Bolivie, — ont donné, pendant une durée de trois siècles, la première 4 milliards, la seconde 3 milliards 300 millions, et la troisième 6 milliards de francs. Le filon de la Biscaina, à Real del Monte, au Mexique, a donné 2 milliards de francs dans l'espace de cent dix ans. Cela fait pour Potosi et pour la Biscaina environ 20 millions par an. La moyenne annuelle de la Veta-Madre n'est que de 45 millions, celle de la Veta-Grande de près de 12 millions.

Le Comstock de Nevada dépasse de beaucoup ces chiffres, car, en dix ans, de 1859 à 1869, le Nevada a fourni environ 135 millions de piastres (675 millions de francs); en 1869, la valeur des lingots n'a pas dépassé 14 millions de piastres (70 millions de francs), mais elle était de 16 millions de piastres (80 millions de francs) les années précédentes, et en 1874 le rendement a dépassé 175 millions. Il faut dire que le minerai y rend jusqu'à 2,000 francs par tonne, ce qui annonce au titre de 1 pour 100, c'est-à-dire dix fois la moyenne ordinaire. Les mines de l'Utah, qui ne sont exploitées que depuis 1870, ont rendu en 1874 environ 30 millions. A ces deux régions argentifères des États-Unis, il faut joindre le Colorado, l'Idaho, le Montana, l'Arizona et le Nouveau-Mexique, qui ont produit tous ensemble, avec la Californie, environ 30 millions en 1874.

Cela fait, pour l'année 1874, un produit total de 235 millions de francs en minerai d'argent; en y ajoutant 100 millions, qui représentent la production des États-Unis en minerai d'or, on arrive à un total de 365 millions; c'est la moitié de ce que fournit le globe entier. L'Australie, la Sibérie, ont livré chacune 100 millions d'or, et l'Amérique espagnole 20 millions d'or et 80 millions d'argent; tous les autres pays ensemble ont extrait pour une valeur de 60 à 70 millions des deux métaux précieux. — En 1875 on serait même arrivé, paraît-il, aux États-Unis seulement, à un rendement de 500 millions (or et argent).

On comprend qu'une pareille production fasse baisser le prix de l'or et de l'argent, et que l'argent soit rapidement déprécié par rapport à l'or. En 1853, les États-Unis avaient déjà substitué le rapport de 1 à 16 à celui de 1 à 15; enfin, tout récemment, ils ont démonétisé l'argent, et s'en tiennent maintenant à l'étalon d'or.

ACTION DE L'AMMONIAQUE ET DES AMMONIAQUES COMPOSÉES

SUR LES

CHLORURES PHOSPHOPLATINEUX ET PHOSPHOPLATINIQUE

Par G. Quesneville

Pharmacien en chef de l'Asile de Vaucluse.

Les noms de *chlorure phosphoplatineux* et *phosphoplatinique* ont été donnés par M. Schützenberger aux composés :

$$PhCl^3PtCl^2 \quad \text{et} \quad (PhCl^3)^2PtCl^2.$$

M. E. Baudrimont ayant le premier fait réagir la mousse de platine sur le perchlorure de phosphore, obtint une masse brun rougeâtre qui, traitée par l'eau, lui sembla se décomposer en perchlorure de platine et en acide phosphorique. L'étude de ce produit, reprise par M. Schützenberger, l'amena à considérer le nouveau corps non pas comme une combinaison de perchlorure de phosphore et de tétrachlorure de platine, mais comme un radical complexe, dans lequel plusieurs atomes de chlore pouvaient être remplacés par des radicaux monoatomiques, sans que la constitution de la molécule en fût modifiée.

M. Schützenberger étudia spécialement l'action de l'eau et des alcools monoatomiques. Dans ce premier ordre d'expériences, 3 molécules d'eau H.OH, ou d'un alcool quelconque R′.OH (R′ désignant un radical alcoolique, méthyle, éthyle, etc.), entraient seules en réaction avec le chlorure phosphoplatineux. Le nombre des molécules était de 6 dans le cas du chlorure phosphoplatinique. Dans les deux cas, il y avait dégagement d'acide chlorhydrique et

substitution des groupes OH, OR′ à 3 ou 6 de chlore. Les composés ainsi obtenus, parfaitement cristallisés, étaient des produits bien définis, auxquels la potasse pouvait enfin enlever les deux derniers atomes de chlore, par substitution de $(OH)^2$ à Cl^2. Il était alors évident que dans les molécules complexes $PhCl^5Pt$ et Ph^2Cl^8Pt, les atomes de chlore devaient être dans chacune diversement groupés.

En se reportant aux combinaisons du protochlorure de platine et de l'oxyde de carbone, il devient facile d'interpréter les composés nouveaux $PhCl^5Pt$ et Ph^2Cl^8Pt. On sait que M. Schützenberger, entre autres produits obtenus en dirigeant un mélange de chlore et d'oxyde de carbone sur l'éponge de platine, a séparé les deux corps :

$$COPtCl^2 \quad \text{et} \quad C^2O^2PtCl^2.$$

Si donc on admettait que le protochlorure de phosphore diatomique, comme l'oxyde de carbone CO″, peut s'unir à $PtCl^2$ en une ou deux proportions, on pouvait représenter, au point de vue atomique, les deux nouveaux composés par :

$$PhCl^3PtCl^2 \quad \text{et} \quad Ph^2Cl^6PtCl^2;$$

et, dans ces nouvelles formules les atomes de chlore sont précisément groupés comme l'indiquent les expériences et ainsi que l'exige la théorie.

Les dérivés de l'ammoniaque et des ammoniaques composées auxquels nous sommes parvenus et que nous exposons ici viennent confirmer de nouveau cette interprétation donnée par M. Schützenberger. Nous croyons devoir rappeler, en peu de mots, la préparation du chlorure phosphoplatineux et celle du chlorure phosphoplatinique.

Chlorure phosphoplatineux $PhCl^3PtCl^2$

On introduit dans un ballon à long col de la mousse desséchée dans un courant d'air chaud et du perchlorure de phosphore bien purgé de protochlorure et d'oxychlorure au moyen d'un courant d'air sec à la température de 110 degrés. Le mélange est fait dans les rapports de 197 parties de platine et de 208.5 parties de chlorure de phosphore.

Le ballon est chauffé au bain de sable, à une température voisine de 250 degrés. La réaction s'établit rapidement, avec production d'un corps brun rougeâtre, qui fond en un liquide oléagineux ne mouillant pas les parois du ballon.

Lorsque l'on opère avec de la mousse de platine parfaitement pure, provenant de la calcination du chlorure double de platine et d'ammonium, tout le platine est attaqué et il n'en reste pas la plus petite proportion. La combinaison se fait d'autant plus vite que la mousse est plus légère. Le chlorure phosphoplatineux est soluble dans la benzine cristallisable.

Chlorure phosphoplatinique $(PhCl^3)^2PtCl^2$

On obtient facilement ce produit en dissolvant à chaud le chlorure phosphoplatineux dans un excès de protochlorure de phosphore. La solution jaune clair laisse déposer par refroidissement de beaux cristaux. Le liquide surnageant, concentré par distillation, peut fournir une seconde cristallisation.

Les cristaux jaunes sont débarrassés par décantation du chlorure de phosphore qui les baigne, lavés avec un peu de benzine, et desséchés dans un courant d'air chaud à 100 degrés. Le chlorure phosphoplatinique est soluble dans la benzine. Tels sont les deux chlorures sur lesquels nous avons fait réagir, en solution benzinique, l'ammoniaque, la méthylamine, l'éthylamine, l'aniline et la toluidine.

Dosage des éléments.

Quelques lignes suffiront à indiquer la marche suivie dans la détermination du platine, du chlore, de l'azote, du phosphore, du carbone et de l'hydrogène.

Le platine a toujours été dosé à l'état métallique par la calcination d'un poids donné de matière.

Pour déterminer le phosphore, la substance était intimement mélangée à 4 parties de

carbonate de soude et 1 partie de chlorate de potasse, puis le tout calciné avec précaution. La masse dissoute dans l'eau acidulée (ClH), sursaturée par l'ammoniaque, laisse précipiter par le sulfate de magnésie le phosphate à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. On pèse le pyrophosphate de magnésie.

Le chlore, le carbone, l'hydrogène et l'azote ont été dosés d'après les méthodes ordinaires.

Il peut ne pas être inutile d'indiquer qu'il nous est arrivé, comme vérification d'éléments déjà connus, de déterminer d'un seul coup le chlore et le phosphore. Il nous a suffi d'appliquer la méthode de Carius pour la recherche du chlore dans les composés organiques.

En chauffant en tube scellé à 130 degrés un mélange de matière, d'acide nitrique et de nitrate d'argent, on a obtenu le platine à l'état de nitrate de platine, et le phosphore à l'état de phosphate d'argent soluble dans l'acide nitrique. Le chlorure d'argent, après une ébullition prolongée dans une quantité suffisante d'eau, était recueilli et pesé.

Pour obtenir le phosphore, on précipitait tout l'argent de la liqueur par un léger excès d'acide chlorhydrique. Après séparation du précipité et neutralisation par l'ammoniaque, l'acide phosphorique était facilement dosé à l'état de pyrophosphate de magnésie.

Rien n'empêchait de déterminer encore le platine dans le liquide restant. On aurait eu ainsi trois éléments à la fois.

Quoique cette méthode nous eût donné des nombres très-exacts pour le chlore et le phosphore, nous avons renoncé à l'employer.

On sait, en effet, que le chlorure d'argent imprégné de nitrate de platine est difficilement débarrassé de ce dernier sel, même par des lavages prolongés.

Mais, sauf ce cas particulier, on pourra toujours, avantageusement, appliquer cette méthode au dosage simultané du chlore et du phosphore dans les composés organiques.

I

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LE CHLORURE PHOSPHOPLATINEUX

On fait dissoudre 10 grammes de chlorure phosphoplatineux dans de la benzine anhydre et l'on fait passer dans la solution un courant de gaz ammoniac parfaitement desséché.

Pour être fixé sur la nature de la réaction, reportons-nous à la préparation des éthers phosphoplatineux. Dans la réaction de l'alcool éthylique sur le chlorure phosphoplatineux, on a :

$$PhCl^3PtCl^2 + 3C^2H^5.OH = Ph(C^2H^5O)^3PtCl^2 + 3HCl.$$

Il est donc probable que la réaction de l'ammoniaque sur le chlorure phosphoplatineux pourra s'exprimer par une équation parallèle :

$$PhCl^3PtCl^2 + 3AzH^3 = Ph(AzH^2)^3PtCl^3 + 3HCl. \qquad (1)$$

Il reste à savoir si un excès d'ammoniaque, absorbée avec une certaine élévation de température, ne peut réagir sur les 2 atomes restant, de manière que l'on ait :

$$Ph(AzH^2)^3PtCl^2 + 2AzH^3 = Ph(AzH^2)^3PtAz^2H^4 2HCl.$$

Dans ce cas, l'on aurait pour l'expression totale du nouveau composé :

$$PhCl^3PtCl^2 + 8AzH^3 = Ph(AzH^2)^3PtAz^2H^4 2HCl + 3AzH^4Cl. \qquad (2)$$

Les formules (1) et (2) exprimeront donc toutes les phases du phénomène.

S'il avait été possible de fournir une quantité de gaz ammoniac strictement nécessaire pour neutraliser les 3HCl de (1), la réaction se passant d'après (1), il aurait été permis de voir si e composé obtenu ne répondait pas à la formule :

$$Ph(AzH^2)^3PtCl^2 + 3AzH^4Cl.$$

Mais revenons à la préparation du dérivé ammoniacal. Dès que le gaz ammoniac arrive dans la solution benzinique, il se précipite une masse blanchâtre; en même temps l'on observe une élévation de température. On continue le dégagement de l'alcali jusqu'à saturation complète de la liqueur. Le précipité est alors recueilli dans un linge et comprimé, puis

placé au-dessus d'acide sulfurique sous le vide de la machine pneumatique, jusqu'à ce que toute trace de benzine ait disparu.

Le produit, soumis tel quel à l'analyse, a donné les nombres suivants :

$$Pt = 37.2 \quad Cl = 32.2 \quad H = 5.0 \quad Az = 20.6 \quad Ph = 5.4.$$

En se plaçant dans les mêmes conditions et préparant une nouvelle quantité de matière, celle-ci, soumise à l'analyse, a donné des nombres très-voisins des précédents, ce qui nous est une certitude que nous obtenons un composé bien défini. On a, dans ce dernier cas :

$$Pt = 36.8 \quad Cl = 32.5 \quad Az = 19.88.$$

Si nous comparons ces nombres à ceux que l'on peut calculer par la formule :

$$Ph(AzH^2)^3PtAz^2H^4\,2HCl + 3AzH^4Cl,$$

on voit, d'après l'accord très-satisfaisant des résultats, que la réaction s'est effectivement passée comme nous l'avions admis d'après les relations (1) et (2). On a, en effet :

	I	II	Calculé.
Pt.....	37,2	36.8	36.4
Cl.....	32.2	32.5	32.7
Az.....	20.6	19.9	20.6
H.....	5.0	....	4.4
Ph.....	5.4	....	5.7

Le composé $Ph(AzH^2)^3PtAz^2H^4\,2HCl$ étant un dichlorhydrate doit être soluble dans l'eau, et par conséquent difficile à séparer du chlorhydrate d'ammoniaque qui l'accompagne. Le mélange de ces deux corps, en effet, est insoluble dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther, insoluble dans la benzine, très-soluble dans l'eau.

On ne saurait même essayer, en se basant sur des différences de solubilité, de diminuer la proportion du sel ammoniac par rapport au dichlorhydrate, car il y a décomposition sensible par la concentration au bain-marie.

Il semble, du reste, que cette difficulté soit inhérente à ce genre de corps.

Gerhardt, en faisant réagir l'ammoniaque sur le perchlorure de phosphore, voulut préparer la chlorophosphamine, la réaction complète étant :

$$\underbrace{PhCl^3(AzH^2)^2}_{\text{Chlorophosphamine.}} + AzH^4Cl + Ph^3Cl^3Az^2,$$

Gladstone put séparer par l'éther $Ph^3Cl^3Az^2$; mais, non plus que Gerhardt, il ne parvint à enlever le sel ammoniac à la chlorophosphamine.

Il ne serait pas impossible, d'après cela, que dans ce dernier composé, aussi bien que dans celui que nous avons préparé, le sel ammoniac s'y trouvât, non pas à l'état de mélange, mais de véritable combinaison. Reprenons, en effet, par l'eau le produit de la réaction de l'ammoniaque sur le chlorure phosphoplatineux. En concentrant sous le vide de la machine pneumatique, on obtient des paillettes cristallines. Celles-ci, examinées au microscope, paraissent bien uniformes et ne laissent pas apercevoir de cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque. Parfaitement desséchées et soumises à l'analyse, elles accusent 7 molécules d'eau que l'on doit regarder comme eau de constitution, car si l'on prend matière 0,442, on a perte de poids 0,004, savoir 1 pour 100 après dessiccation dans une étuve à 105 degrés.

D'après les analyses de ce dernier composé, on a :

$$Pt = 29.6 \quad Cl = 27.2 \quad H = 5.8 \quad H = 5.2 \quad Az = 16.7 \quad Az = 16.6.$$

Il est facile de voir qu'à Pt^1 correspondent Cl^5 et Az^8, comme dans le composé anhydre précédent. C'est donc le même corps plus de l'eau, comme on le peut vérifier en comparant les nombres fournis par l'analyse à ceux que l'on calcule par la formule :

$$Ph(AzH^2)^3PtAz^2H^4\,2HCl, 3AzH^4Cl + 7H^2O.$$

	I	II	Calculé.
Pt	29.6	....	29.5
Cl	27.2	....	26.5
Az	16.7	16.6	16.7
H	5.8	5.2	5.2
Ph	....	....	4.6
			82.5

Comparaison du composé $Ph(AzH^2)^3PtAz^2H^4\,2HCl + 3AzH^4Cl$ au dérivé ammoniacal de l'éther éthylphosphoplatineux.

Reportons-nous à la préparation de ce dérivé ammoniacal. On l'obtient en dirigeant un courant de gaz ammoniac dans une solution d'éther phosphoplatineux dans la benzine. L'ammoniaque est absorbée avec une élévation très-sensible de température, et, au bout de peu de temps, le liquide se prend en une masse cristalline, blanche, que l'on exprime et que l'on débarrasse de benzine dans un courant d'air sec et chaud, ou dans le vide.

Ce composé, qui est soluble dans l'eau, analysé, conduit à la formule donnée par M. Schutzenberger :

$$Ph(C^2H^5O)^3PtAz^2H^4.2HCl.$$

On voit que la préparation de ce corps est exactement la même que celle que nous avons suivie pour obtenir le dérivé ammoniacal du chlorure phosphoplatineux. Si l'on remarque que, dans ce dernier cas, 3 atomes de chlore entrent de plus en réaction que dans l'éther phosphoplatineux, il en résultera que $3AzH^4Cl$ se trouveront aussi en plus dans le composé final.

Par conséquent, si nous retranchons $3AzH^4Cl$, correspondant à Cl^3, du composé :

$$Ph(AzH^2)^3PtAz^2H^4.2HCl + 3AzH^4Cl,$$

nous devons aboutir à un corps ayant exactement la même constitution que le dérivé ammoniacal de l'éther phosphoplatineux, et dans lequel $(AzH^2)^3$ remplacent $(C^2H^3O)^3$, c'est-à-dire au composé :

$$Ph(AzH^2)^3PtAz^2H^4.2HCl.$$

Ce corps est le dichlorhydrate de la diamine :

$$Az^2H^4.Ph(AzH^2)^3Pt,$$

de même que le dérivé ammoniacal :

$$Ph(C^2H^5O)^3PtAz^2H^4.2HCl,$$

est le dichlorhydrate d'une diamine correspondant à la formule :

$$Az^2H^4.Ph(C^2H^5O)^3Pt.$$

On voit la concordance parfaite des résultats obtenus. Ainsi, que l'on traite directement le chlorure phosphoplatineux par l'ammoniaque; ou que, passant d'abord par les éthers de ce ce chlorure, on fasse réagir ensuite cet alcali, dans les deux cas on arrive à des corps présentant la même constitution moléculaire. Et cette analogie déjà frappante deviendra encore plus évidente lorsque nous rechercherons l'action des ammoniaques composées de la série aromatique.

Dans la réaction de ces dernières sur les chlorures phosphoplatineux et phosphoplatinique, nous retrouverons la différence fondamentale que l'on observe, et que nous aurons soin d'indiquer, entre les dérivés des éthers phosphoplatineux obtenus avec l'ammoniaque et ceux auxquels on arrive avec l'aniline ou la toluidine.

ACTION DE LA TOLUIDINE SUR LE CHLORURE PHOSPHOPLATINEUX

En faisant réagir le gaz ammoniac sur ce chlorure, nous avons obtenu un composé dans lequel nous retrouvions la présence du dichlorate d'une diamine.

Si l'on veut obtenir un composé défini, on est obligé de faire arriver un excès d'ammo-

niaque. Il ne serait pas possible, par exemple, de fournir une quantité de gaz justement telle que l'on pourrait arriver, non plus au dichlorhydrate d'une diamine, mais au monochlorhydrate de la monamine :

$$AzH^3 . Ph(AzH^2)^3PtCl.$$

Dans la réaction de la toluidine sur le chlorure phosphoplatineux, on peut éviter un excès d'alcaloïde et toute élévation de température.

De plus, l'étude des éthers phosphoplatineux avait déjà montré à M. Schutzenberger que dans les composés :

$$Ph(R'O)^3PtCl^2,$$

des 2 atomes de chlore l'un était beaucoup plus fixe que le second.

Ainsi l'éther éthylphosphoplatineux en solution alcoolique fait double décomposition avec le nitrate d'argent. Mais ici un atome de chlore se précipite immédiatement sous forme de chlorure d'argent, tandis que la séparation du second atome se fait plus lentement et pendant la concentration du liquide.

Lorsque l'on met en présence de l'eau le composé :

$$Ph(C^2H^5O)^3 . CO . PtCl^2,$$

obtenu en dissolvant l'éther éthylphosphoplatineux dans l'éther anhydre, et faisant passer un courant d'oxyde de carbone dans cette solution, il y a décomposition lente. On obtient de l'acide carbonique, de l'acide chlorhydrique. Mais ici encore un seul atome de chlore se dégage, puisque le résidu correspond à la formule :

$$PhH(C^2H^5O)^3PtCl.$$

Ces exemples, par lesquels la fixité de 1 atome de chlore est nettement démontrée, nous faisaient espérer de pouvoir obtenir un composé dans lequel un atome de chlore n'aurait subi aucune réaction.

Dans cet ordre d'idées, on a disssous à chaud 13 grammes de chlorure phosphoplatineux dans de la benzine cristallisable. On y ajoute peu à peu 20 grammes de toluidine également en solution dans une assez grande quantité de benzine. Ces quantités correspondent à 6 molécules d'alcaloïde pour 1 molécule de chlorure phosphoplatineux. Il se précipite du chlorhydrate de toluidine et le composé platinique reste en solution. On évapore la benzine à siccité au bain-marie et le produit brut est soumis à l'analyse. D'après ce mode de séparation de la benzine, on conçoit que, par une évaporation prolongée, le composé analysé ait pu subir un commencement de décomposition. Très-faible, il est vrai, elle est suffisante pour que les nombres ne soient pas tout à fait concordants avec ceux calculés par la formule que nous adoptons, et dont nous démontrons ensuite l'exactitude.

Voici les résultats des analyses :

$$Pt = 26.3 \quad Cl = 12.5 \quad C = 42.0 \quad H = 4.7 \quad C = 42.6 \quad H = 4.8$$

Le même composé préparé une seconde fois comme il est dit plus haut, et analysé, a donné les nombres suivants :

$$Pt = 27.6 \quad Pt = 27.1 \quad Cl = 12.6 \quad H = 4.77 \quad Az = 7.3.$$

D'après ces analyses, on voit immédiatement que ce composé renferme pour 1 atome de platine Pt^1, 3 atomes de chlore Cl^3.

Quelle peut donc être la formule de constitution?

La toluidine doit évidemment commencer par réagir sur le chlorure phosphoplatineux comme l'ammoniaque elle-même, d'après l'équation :

$$PhCl^3PtCl^2 + 3\,AzH^9C^7 = Ph(AzH^8C^7)^3PtCl^2 + 3\,HCl. \qquad (3)$$

Ce n'est que sur le résidu $Ph(AzH^8C^7)^3PtCl^2$ que la toluidine agira peut-être d'une autre manière que l'ammoniaque.

Puisque nous obtenons 3 Cl pour Pt^1, il est évident que nous n'avons pas un dichlorhydrate d'une diamine, comme dans le cas du dérivé ammoniacal. Le composé ne prend donc pas naissance d'après la relation :

$$PhCl^3PtCl^2 + 6\,AzH^9C^7 = 2\,HCl . A^2(H^8C^7)^4Ph(AzH^8C^7)^3Pt + HCl\,AzH^9C^7 + 2\,HCl.$$

Nous n'avons pas non plus le monochlorhydrate de la monamine que nous espérions obtenir, d'après la formule :

$$PhCl^3PtCl^2 + 6\,AzH^9C^7 = HCl\,.\,AzH^8C^7Ph(AzH^8C^7)^3PtCl + 2\,HCl\,AzH^9C^7 + HCl.$$

puisque nous n'obtenons encore que 2 Cl pour Pt[1].

La seule hypothèse plausible sera celle-ci en dernier lieu. Il suffit d'admettre qu'une molécule de toluidine $(AzH^9C^7)''$, jouant le rôle de radical diatomique, s'est fixée dans la molécule $Ph(AzH^8C^7)^3\,.\,PtCl^2$, absolument comme l'oxyde de carbone CO'' et l'éthylène $(C^2H^4)''$ se fixent sur les éthers phosphoplatineux pour donner :

$$Ph(C^2H^5O)^3\,.\,CO\,.\,PtCl^2 \quad \text{et} \quad Ph(C^2H^5O)^3\,.\,C^2H^4\,.\,PtCl^2.$$

Dans cette hypothèse, on aurait alors le composé :

$$Ph(AzH^8C^7)^3\text{—}\overline{AzH^9C^7\text{—}PtCl^2}$$

capable de se conduire comme un corps saturé, ou comme un radical diatomique :

$$Ph(AzH^8C^7)^3\text{—}\underset{|}{AzH^9C^7}\text{—}\underset{|}{PtCl^2}$$

Dans ce cas, il se combinera à une molécule d'acide chlorhydrique pour donner le monochlorhydrate :

$$HCl\,.\,\left(Ph(AzH^8C^7)^3\,.\,AzH^9C^7\,.\,PtCl^2\right)''$$

composé qui pour Pt[1] renferme Cl^3, la toluidine ayant dans ce dernier cas introduit avec elle la fonction d'amine. La réaction serait donc :

$$PhCl^3PtCl^2 + 6\,AzH^9C^7 = HCl\,.\,\left(Ph(AzH^8C^7)^3\,.\,AzH^9C^7\,.\,PtCl^2\right)'' + 2\,HCl\,AzH^9C^7.$$

On voit que, d'après cette relation, il suffit d'admettre qu'il se sépare du chlorhydrate de toluidine, ce qui a lieu en effet ; tandis que l'on n'a pas constaté la présence d'acide chlorhydrique libre, comme l'exigeraient les autres équations. En comparant aux nombres donnés par l'analyse ceux que l'on peut calculer par la formule :

$$HCl.\left(Ph(AzH^8C^7)^3\,.\,AzH^9C^7\,.\,PtCl^2\right)''$$

on trouve l'accord le plus satisfaisant, surtout si l'on tient compte des observations que nous avons présentées au sujet de la préparation de ce produit.

On a en effet :

	I	II	III	IV	Calculé.
Pt	26.3	....	27.6	27.1	25.9
Ph	4.4	....	....	....	4.0
Cl	12.5	....	....	12.6	14.0
C	42.6	42.0	....	....	44.2
H	4.8	4.7	....	4.8	4.4
Az	....	....	....	7.3	7.3

Il suffit d'admettre que par l'évaporation à siccité au bain-marie il y ait eu un commencement de décomposition, par suite perte de HCl et de carbone, pour expliquer l'accroissement de la proportion de platine correspondant à la diminution simultanée du chlore et du carbone.

Comparaison du composé $HCl\left(Ph(AzH^8C^7)^3\,.\,AzH^9C^7\,.\,PtCl^2\right)''$ au dérivé toluique de l'éther éthylphosphoplatineux.

On obtient ce dérivé toluique en chauffant une solution alcoolique d'éther éthylphosphoplatineux avec un excès de toluidine cristallisée. Au bout de quelques instants la réaction est terminée et la coloration jaune du liquide a disparu. Par le refroidissement, et après concentration, on trouve un abondant dépôt cristallin, que l'on débarrasse de l'excès de toluidine

par un lavage à l'eau chargée d'acide chlorhydrique. Séché à 100 degrés et analysé, il donne des nombres qui conduisent à la formule indiquée par M. Schützenberger :

$$Ph(C^2H^5O)^3C^7H^9Az.PtCl^2, \quad (4)$$

Si, comme nous l'avons admis dans le chapitre précédent, la première phase de la réaction de la toluidine peut être représentée par la relation (3), il est bien clair qu'une molécule d'alcaloïde restant se conduira en présence de $Ph(AzH^8C^7)^3PtCl^2$, comme elle le ferait avec le composé analogue $Ph(C^2H^5O)^3PtCl^2$, et donnera le dérivé :

$$Ph(AzH^8C^7)^3.C^7H^9Az.PtCl^2 \quad (5)$$

correspondant au dérivé (4). En réalité nous obtenons le chlorhydrate de (5). Mais si nous remarquons, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, qu'en présence de l'eau ce chlorhydrate se scinde en HCl et (5), il est évident que M. Schützenberger ayant fait intervenir l'eau dans l'obtention de son composé ne devait pas aboutir au chlorhydrate, mais au composé lui-même.

Ainsi, que l'on fasse réagir directement la toluidine sur le chlorure phosphoplatineux ou sur un des éthers de ce dernier, on arrive toujours à des composés semblables.

Avec la toluidine et l'éther éthylphosphoplatineux, M. Schützenberger avait obtenu le composé :

$$Ph(C^2H^5O)^3AzH^9C^7.PtCl^2,$$

qui est loin d'avoir la constitution du dérivé ammoniacal :

$$Ph(C^2H^5O)^3PtAz^2H^6\,2HCl,$$

résultant de la réaction de l'ammoniaque et de l'éther éthylphosphoplatineux.

Avec le même alcaloïde précédent et le chlorure phosphoplatineux nous retrouvons aussi un produit :

$$\left(Ph(AzH^8C^7)^3.AzH^9C^7.PtCl^2\right)''HCl,$$

qui ne ressemble plus du tout à celui :

$$Ph(AzH^2)^3PtAz^2H^6\,2HCl + 3AzH^5Cl,$$

auquel nous sommes arrivé avec l'ammoniaque.

Et cette même différence nous l'observerons encore avec l'aniline.

Action de l'eau sur le composé $HCl\left(Ph(AzH^8C^7)^3.AzH^9C^7.PtCl^2\right)''$

On fait dissoudre à chaud ce corps dans de l'alcool à 36 degrés, puis on ajoute de l'eau en excès. Il se forme un précipité abondant, floconneux, en même temps que les eaux de lavage donnent par le nitrate d'argent du chlorure d'argent.

Une première analyse de ce produit, ainsi précipité et lavé à l'eau froide, nous donne pour le chlore des nombres compris entre Cl^1 et Cl^3, le platine étant supposé égal à Pt^1.

Faut-il admettre que le chlorhydrate précédent, en présence de l'eau, se décompose en ses éléments d'après l'équation :

$$HCl\left(Ph(AzH^8C^7)^3.AzH^9C^7.PtCl^2\right)'' = HCl + Ph(AzH^8C^7)^3.AzH^9C^7.PtCl^2\,?$$

Nous avons tout lieu de le croire, si nous remarquons que le dérivé :

$$Ph(AzH^8C^7)^3.AzH^9C^7.PtCl^2$$

peut jouer le rôle de radical diatomique ou de corps saturé, et qu'il correspond précisément au composé de M. Schützenberger :

$$Ph(C^2H^5O)^3.AzH^9C^7.PtCl^2.$$

Quoi qu'il en soit, le précipité floconneux, repris par l'eau, est soumis à une ébullition prolongée, puis redissous dans l'alcool, précipité de nouveau et lavé jusqu'à ce que les eaux

de lavage ne troublent plus une solution de nitrate d'argent. Parfaitement séché sous le vide de la machine pneumatique, le produit analysé a donné les nombres suivants :

$Pt = 33.3$ $Cl = 6.2$ $C = 41.7$ $H = 4.7$ $Ph = 4.6$ $Az = 6.6$.

Désirant nous assurer que nous avions un composé défini, nous avons préparé une nouvelle quantité de produit en opérant comme il est dit plus haut; l'ayant alors analysé, nous avons obtenu les nombres suivants :

$Pt = 32.3$ $Pt = 32.57$ $Cl = 5.66$ $Cl = 5.67$ $C = 41.2$ $H = 4.3$ $Ph = 4.7$ $Az = 6.6$.

Ces nombres coïncident exactement avec ceux que l'on peut calculer par la formule :

$$Ph(AzH^8C^7)^3 . PtCl(OH).$$

On a, en effet :

	I	II	III	Calculé.
Pt.....	33.3	32.3	32.57	32.9
Cl.....	6.2	5.67	5.66	6.0
C.....	41.7	....	41.2	41.2
H.....	4.67	....	4.3	4.1
Az.....	6.6	....	6.6	7.0
Ph.....	4.6	....	4.7	5.1

Comparaison entre l'action de l'eau sur $Ph(AzH^8C^7)^3 . AzH^9C^7 . PtCl^2$ et celle de la potasse sur le composé $Ph(C^2H^5O)^3 . AzH^9C^7 . PtCl^2$.

L'étude de ces deux réactions nous sera de quelque utilité pour interpréter et justifier la formule précédente.

Lorsque l'on traite par la potasse en solution alcoolique le produit de la réaction de la toluidine et de l'éther éthylphosphoplatineux, on obtient du chlorure de potassium et un nouveau produit incolore, moins soluble que le premier dans l'alcool, insoluble dans l'eau. On a :

$$Ph(C^2H^5O)^3 . C^7H^9Az . PtCl^2 + 2KOH = 2ClK + Ph(C^2H^5O)^3 . C^7H^9Az . Pt(OH)^2 \quad (6)$$

Cette réaction est parallèle, vu l'affinité du potassium pour le chlore à celle du nitrate d'argent et de l'éther éthylphosphoplatineux :

$$Ph(C^2H^5O)^3 . PtCl^2 + 2AgAzO^3 = 2AgCl + Ph(C^2H^5O)^3 . Pt(AzO^3)^2.$$

Mais si l'on se reporte précisément à cette double décomposition par le nitrate d'argent dont nous avons parlé déjà, nous savons qu'un atome de chlore se montre beaucoup plus fixe que l'autre; il est donc naturel de penser que par une ébullition prolongée l'eau puisse faire la double décomposition avec 1 atome de chlore, mais non avec l'autre. Nous aurons dans cette hypothèse :

$$Ph(AzH^8C^7)^3 . AzH^9C^7 . PtCl^2 + H^2O = HCl + Ph(AzH^8C^7)^3 . AzH^9C^7 . PtClOH.$$

Les eaux de lavage permettant de constater la présence du chlorhydrate de toluidine, il est bien évident que l'acide chlorhydrique mis en liberté réagit sur

$$Ph(AzH^8C^7)^3 . AzH^9C^7 . PtCl(OH)$$

pour enlever le groupe AzH^9C^7, ce qui n'aurait pas eu lieu si l'on avait été en présence de potasse comme dans (6). L'équation sera ;

$$Ph(AzH^8C^7)^3 . AzH^9C^7 . PtCl^2 + H^2O = AzH^9C^7HCl + Ph(AzH^8C^7)^3 . PtClOH \quad (7)$$

On voit par là que (6) et (7) sont deux réactions parallèles, ainsi que les composés qui en dérivent, bien que le groupe C^7H^9Az existe dans l'un et ait disparu dans le second. Nous devons donc considérer le corps précédemment obtenu et représenté par :

$$Ph(AzH^8C^7)^3 . PtCl . (OH)$$

comme correspondant à celui que M. Schützenberger a décrit et auquel il avait donné la formule :

$$Ph(C^2H^5O)^3 . C^7H^9Az . Pt(OH)^2$$

ACTION DE L'ANILINE SUR LE CHLORURE PHOSPHOPLATINEUX

L'aniline réagit sur le chlorure phosphoplatineux comme la toluidine, et donne des produits analogues. Le premier s'obtient en versant une solution d'aniline dans la benzine sur du chlorure phosphoplatineux également dissous. Le chlorhydrate d'aniline se précipite. En évaporant la benzine au bain-marie, on obtient le composé platinique cherché.

Analyses du dérivé $HCl.\left(Ph(AzH^6C^6)^3.AzH^7C^6.PtCl^2\right)''$.

Le dosage des éléments donne :

Pt = 30.0 Cl = 14.5 C = 40.9 H = 4.0 Az = 7.8 Ph = 4.9.

En comparant ces nombres à ceux que l'on peut calculer par la formule précédente, on voit que l'on doit faire les mêmes remarques que pour le dérivé obtenu avec la toluidine. On a, en effet :

	Calculé.	Trouvé.
Pt	29.1	30.0
Ph	4.5	4.9
Cl	15.7	14.5
C	42.5	40.9
H	3.5	4.0
Az	8.2	7.8

Si l'on reprend par l'eau ce dernier composé, après l'avoir précipité de sa solution alcoolique, qu'on fasse bouillir jusqu'à ce que la décomposition soit complète, on obtient le second produit de la phénylamine, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau. Il répond à la formule :

$$Ph(AzH^6C^6)^3PtCl.OH.$$

Analyses du dérivé $Ph(AzH^6C^6)^3PtCl.OH$.

On trouve pour les éléments :

Pt = 34.7 Pt = 35.3 Cl = 6.3 C = 38.16 H = 4.3 Az = 7.1.

En préparant une seconde fois le même produit et l'analysant de nouveau, on a :

Pt = 36.1 Pt = 35.7 Cl = 6.7 C = 39.4 H = 4.2 Ph = 5.2.

Comparons ces nombres à ceux que l'on peut calculer par la formule :

$$Ph(AzH^6C^6)^3PtCl.OH$$

et nous aurons le tableau suivant :

	I	II	III	IV	Calculé.
Pt	34.7	35.3	36.1	35.7	35.36
Cl	6.3	....	....	6.7	6.36
C	38.2	....	....	39.4	38.7
H	4.3	....	....	4.2	3.5
Ph	....	....	....	5.2	5.5
Az	7.1	....	....	....	7.5

ACTION DE LA MÉTHYLAMINE ET DE L'ÉTHYLAMINE SUR LE CHLORURE PHOSPHOPLATINEUX

On a fait passer un courant de l'un et de l'autre de ces alcaloïdes dans une solution benzinique de chlorure phosphoplatineux. Il se précipite un composé jaune, insoluble dans la benzine, soluble dans l'alcool, soluble dans l'eau. L'analyse du composé de l'éthylamine a seule été faite. Les résultats obtenus ont donné des nombres trop faibles pour le carbone,

comme si le bromhydrate d'éthylamine qui a servi à la préparation du gaz eût encore été mélangé de bromure d'ammonium.

La préparation de ces corps est donc à refaire.

II

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LE CHLORURE PHOSPHOPLATINIQUE

On fait passer jusqu'à saturation un courant de gaz ammoniac bien desséché dans une solution benzinique de chlorure phosphoplatinique. L'ammoniaque est absorbée avec une grande énergie et élévation de température. En même temps, il se précipite une masse blanchâtre qui, débarrassée par expression de l'excès de benzine et placée sous le vide de la machine pneumatique, au-dessus d'acide sulfurique, jusqu'à ce que toute trace de benzine ait disparu, a donné à l'analyse les nombres suivants :

$$Pt = 26.0 \qquad Cl = 35.8 \qquad Az = 24.2 \qquad H = 6.1.$$

Le même produit, préparé une seconde fois, a été de nouveau analysé ; on a eu :

$$Pt = 25.0 \qquad Cl = 36.7 \qquad Ph = 7.2.$$

Si l'on compare ces nombres à ceux que l'on peut calculer par la formule :

$$Ph^2(AzH^2)^6PtAz^2H^4\,2HCl + 6AzH^4Cl,$$

on voit qu'il y a identité parfaite.

On a, en effet :

	I	II	Calculé.
Pt	26.0	25.1	25.27
Cl	35.8	36.7	36.34
Az	24.2	....	25.08
H	6.1	....	5.37
Ph	....	7.2	7.9

Comparaison du composé $Ph^2(AzH^2)^6PtAz^2H^4\,2HCl + 6AzH^4Cl$ au dérivé ammoniacal de l'éther méthylphosphoplatinique.

L'éther méthylphosphoplatinique :

$$Ph^2(CH^3O)^6PtCl^2$$

se dissout dans l'ammoniaque caustique. La solution évaporée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique laisse une masse cristalline blanche qui répond à la formule :

$$Ph^2(CH^3O)^6PtAz^2H^4\,2HCl.$$

Si nous admettons que, dans la réaction de l'ammoniaque sur le chlorure phosphoplatinique, on obtienne d'abord le composé :

$$Ph^2(AzH^2)^6PtCl^2,$$

il est évident que l'excès d'ammoniaque réagira sur ce corps comme sur l'éther phosphoplatinique pour donner le produit :

$$Ph^2(AzH^2)^6PtAz^2H^4\,2HCl,$$

on devra donc avoir :

$$PhCl^3PtCl^2 + 14AzH^3 = Ph^2(AzH^2)^6PtAz^2H^4\,2HCl + 6AzH^4Cl.$$

En retranchant $6AzH^4Cl$ correspondant aux 6 de chlore qui se trouvent en plus dans le chlorure que dans l'éther phosphoplatinique, on doit arriver à un composé analogue au dérivé ammoniacal de cet éther, c'est-à-dire à :

$$Ph^2(AzH^2)^6PtAz^2H^4\,2HCl$$

qu'on peut regarder comme l'homologue de :

$$Ph^2(CH^3O)^6PtAz^2H^4.2HCl.$$

ACTION DE LA TOLUIDINE SUR LE CHLORURE PHOSPHOPLATINIQUE

On fait dissoudre 10 grammes de chlorure phosphoplatinique dans de la benzine. A cette solution on ajoute peu à peu une solution benzinique de 22 grammes de toluidine. Ces quantités correspondent à 1 molécule de chlorure phosphoplatinique et à 12 de toluidine. On admettait donc que la réaction devait se passer d'après l'équation :

$$(PhCl^3)^2PtCl^2 + 12AzH^9C^7 = Ph^2(AzH^8C^7)^6PtCl^2 + 6AzH^9C^7.HCl. \quad (8)$$

Le composé :

$$Ph^2(AzH^8C^7)^6PtCl^2$$

étant saturé, il n'était pas probable qu'une molécule de toluidine pût s'y ajouter pour donner le produit :

$$Ph^2(AzH^8C^7)^6.AzH^9C^7.PtCl^2$$

qui aurait été l'analogue de celui qu'on obtient avec le chlorure phosphoplatineux. Dans la réaction précédente, le chlorhydrate de toluidine se précipite, tandis que le composé platinique reste soluble dans la benzine.

On évapore au bain-marie à siccité la solution platinique. L'analyse du composé que l'on obtient ainsi n'a pas été faite. Aussi ne pouvons-nous dire s'il répond à la formule :

$$Ph^2(AzH^8C^7)^6PtCl^2,$$

ou bien si nous nous trouvons en présence d'un chlorhydrate, comme dans le cas du chlorure phosphoplatineux, auquel cas la réaction se serait passée d'après l'équation :

$$PhCl^6PtCl^2 + 12AzH^9C^7 = \left(Ph^2(AzH^8C^7)^6.AzH^9C^7.PtCl^2\right)''HCl + 5AzH^9C^7.HCl \quad (9).$$

Quoi qu'il en soit, le composé étant repris par l'alcool bouillant, est précipité par l'eau. On peut alors constater qu'une certaine quantité de toluidine est mise en liberté ; aussi, pour purifier le produit, on le lave à l'eau chargée d'acide chlorhydrique. Reprenant de nouveau par l'alcool, puis précipitant par l'eau, on a enfin un produit pur qui, desséché et soumis à l'analyse, conduit à la formule :

$$Ph^2O(AzH^8C^7)^4PtClOH.$$

Dans l'hypothèse où la réaction se serait passée suivant (9), la mise en liberté de toluidine s'expliquerait difficilement ; en admettant au contraire la formule (8), on aura :

$$1^\circ \quad Ph^2(AzH^8C^7)^6PtCl^2 + H^2O = Ph^2(AzH^8C^7)^6PtClOH + HCl$$

$$2^\circ \quad Ph^2(AzH^8C^7)^6PtClOH + H^2O = Ph^2O(AzH^8C^7)^4PtClOH + 2AzH^9C^7.$$

La facilité avec laquelle le produit :

$$Ph^2(AzH^8C^7)^6PtCl^2$$

se transformerait en :

$$Ph^2O(AzH^8C^7)^4PtCl.OH$$

ne saurait nous étonner. Si nous nous reportons aux éthers phosphoplatiniques, tels qu'ils ont été décrits par M. Schützenberger, nous observons une décomposition semblable.

Ainsi l'acide phosphoplatinique :

$$Ph^2(OH)^6PtCl^2$$

que l'on obtient par l'action ménagée de l'eau sur le chlorure phosphoplatinique, se transforme par la moindre élévation de température dans le composé :

$$Ph^2O.(OH)^5PtCl$$

avec dégagement de HCl. L'acide :

$$Ph^2O(OH)^5PtCl$$

chauffé vers 150 degrés perd de l'eau et se convertit en un corps qui diffère du précédent par H^2O en moins :

$$Ph^2O(HO)^5PtCl - H^2O = Ph^2O^2(OH)^3PtCl.$$

Ici, de même, le composé intermédiaire :

$$Ph^2(AzH^3C^7)^6PtClOH$$

sous l'influence d'une ébullition prolongée avec de l'eau, perdrait de la toluidine, et se convertirait dans le produit :

$$Ph^2O(AzH^3C^7)^4PtClOH$$

dont voici, d'après les analyses, la composition centésimale :

Pt = 26.9 Cl = 4.7 Az = 6.9 C 44.3 H = 4.9 Ph = 7.7.

En comparant ces nombres à ceux que l'on peut calculer par la formule :

$$Ph^2O(AzH^3C^7)^4PtClOH,$$

on a le tableau suivant :

		Calculé.
Pt	26.9	26.2
Cl	4.7	4.7
C	44.3	44.7
H	4.9	4.4
Az	6.9	7.4
Ph	7.7	8,2

ACTION DE L'ANILINE SUR LE CHLORURE PHOSPHOPLATINIQUE

On opère comme avec la toluidine. En faisant dissoudre 1 équivalent de chlorure dans la benzine, ajoutant 12 équivalents d'aniline, il se précipite du chlorhydrate d'aniline. On évapore la solution platinique, puis, reprenant le résidu par l'alcool bouillant, on précipite par l'eau. On fait bouillir pendant quelque temps pour que la décomposition soit complète. Il se sépare de l'aniline qui souille le produit; on le purifie alors en le lavant avec de l'eau acidulée (HCl). Lorsqu'il est parfaitement sec, il est analysé et conduit à la formule :

$$Ph^2O(AzHC^6H^5)^4.PtClOH.$$

Voici les résultats des analyses :

Pt = 27.1 Pt = 28.0 C = 41.1 H = 4.2 Az = 7.5 Ph = 8.3

La comparaison de ces nombres avec ceux calculés par la formule :

$$Ph^2O(AzHC^6H^5)^4PtCl.OH,$$

montre l'accord le plus satisfaisant ; on a, en effet :

	I	II	Calculé.
Pt	27.1	28.0	28.3
Cl	4.9	....	5.1
C	41.1	....	41.4
H	4.2	....	3.6
Az	7.5	....	8.0
Ph	8.3	....	8.9

En résumé, les composés obtenus avec le chlorure phosphoplatinique sont les suivants :

$$Ph^2(AzH^2)^3PtAz^2H^4.2HCl + 6AzH^4Cl$$

$$Ph^2O(AzH^3C^7)^4PtClOH$$

$$Ph^2O(AzH^6C^6)^4PtClOH.$$

Il eût été intéressant de pouvoir comparer les deux derniers produits à ceux que l'on aurait

obtenus en faisant réagir l'aniline et la toluidine sur les éthers phosphoplatiniques. Mais ces corps n'ont pas été préparés.

CONCLUSIONS

Nous avons ajouté un chapitre, bien incomplet, il est vrai, à l'étude des chlorures phosphoplatineux et phosphoplatinique, découverts par M. Schützenberger. Nous nous sommes trouvé tout d'abord en présence de corps difficiles à obtenir purs, incristallisables pour la plupart. Les premières analyses de platine nous montraient d'un autre côté que, même dans l'hypothèse d'un seul atome de ce métal, le poids moléculaire du composé correspondant se trouvait très-élevé.

Les seules ressources de l'analyse devenaient alors impuissantes à déterminer la formule cherchée. Comme exemple, reportons-nous à l'action de l'ammoniaque sur le chlorure phosphoplatineux, nous arrivons à un produit que nous avons représenté par la formule :

(1) $Ph(AzH^2)^3PtAz^2H^4\,2HCl + 3AzH^4Cl$..... poids moléculaire 542, $H^{24} = 24$

Si nous avions admis celle-ci :

(2) $Ph(AzH^2)^3PtCl.AzH^2 + 4AzH^4Cl$..... poids moléculaire 546, $H^{28} = 28$,

il est évident que les nombres calculés suivant l'une ou l'autre auraient aussi bien concordé avec ceux de l'analyse. On peut même dire que ceux déterminés par la formule (2) auraient été relativement plus exacts, puisque, le poids moléculaire ne changeant sensiblement pas, l'hydrogène se trouve plus fort.

Il devenait donc indispensable de formuler les réactions parallèlement à celles présentées antérieurement par M. Schützenberger, dans l'obtention de ses éthers et de leurs dérivés ammoniacaux.

Ainsi, pour en revenir à l'exemple ci-dessus indiqué, l'action de l'ammoniaque sur les éthers phosphoplatineux donne des produits cristallisés, solubles dans l'eau, que l'on doit regarder comme des dichlorhydrates de diamides

$$Ph(R'O)^3Pt.Az^2H^4.$$

Le dérivé que nous obtenions avec l'ammoniaque et le chlorure phosphoplatineux étant soluble dans l'eau et pouvant répondre aussi au dichlorhydrate d'une diamine, nous avons admis cette constitution.

La formule (2), outre qu'elle s'en éloigne, nous indique un corps qui devrait être insoluble dans l'eau. Cette insolubilité est, en effet, une propriété générale des éthers phosphoplatineux et phosphoplatiniques qui renferment encore Cl^2 ou Cl, aussi bien que des composés que nous avons obtenus, tels que :

$$Ph(AzH^6C^6)^3PtClOH \quad \text{et} \quad Ph(AzH^8C^7)^3PtClOH.$$

Le doute n'était plus possible entre (1) et (2).

C'est en nous basant sur des considérations analogues que nous avons obtenu nos diverses formules.

D'après l'étude à laquelle nous nous sommes livré, nous avons pu constater la manière toute différente dont se comportent l'ammoniaque et les ammoniaques composées de la série aromatique.

Dans la première phase de la réaction, elles se conduisent toutes exactement comme les alcools avec les chlorures phosphoplatineux et phosphoplatinique, d'après les relations :

$$PhCl^3PtCl^2 + 3AzH^2R' = Ph(AzHR')^3PtCl^2 + 3HCl$$
$$(PhCl^3)^2PtCl + 6AzH^2R' = Ph^2(AzHR')^6PtCl^2 + 6HCl.$$

Mais lorsqu'un excès d'alcaloïde vient au contact de ces produits intermédiaires, les dérivés obtenus sont tout différents et comme constitution moléculaire et comme propriété chimique, suivant que l'ammoniaque, la méthylamine, l'éthylamine ont réagi, ou que l'on a fait intervenir l'aniline et la toluidine.

Dans le premier cas, on a toujours obtenu des dérivés insolubles dans la benzine, solubles dans l'eau, dans lesquels on a reconnu la présence du dichlorhydrate de la diamine

$$Ph^2(AzHR')^3Pt.Az^2H^2R'^2,$$

pour le chlorure phosphoplatineux ou dans le cas du chlorure phosphoplatinique de cette autre diamine :

$$Ph^2(AzHR')^6Pt.Az^2H^2R'^2.$$

Avec l'aniline et la toluidine, les composés solubles dans la benzine étaient insolubles dans l'eau. L'excès d'alcaloïde, jouant le rôle de radical diatomique, s'était ajouté à la molécule

$$Ph(AzHR)^3PtCl^2$$

pour la saturer, absolument comme l'oxyde de carbone, l'éthylène à l'éther phosphoplatineux.

Toujours les produits obtenus ont eu leurs correspondants dans les dérivés ammoniacaux, soit des éthers phosphoplatineux, soit des éthers phosphoplatiniques, ainsi que l'indique le tableau suivant :

COMPOSÉS OBTENUS

avec le chlorure phosphoplatineux.	*avec les éthers phosphoplatineux.*
$Ph(AzH^2)^3PtAz^2H^4.2HCl + 3AzH^4Cl$	$Ph(R'O)^3PtAz^2H^4.2HCl$
$\left(Ph(AzH^8C^7)^3.AzH^9C^7.PtCl^2\right)''.HCl$	$Ph(R'O)^3.AzH^9C^7.PtCl^2$
$Ph(AzH^8C^7)^3.PtCl(OH)$	$Ph(R'O)^3.AzH^9C^7.Pt(OH)^2$
$\left(Ph(AzH^6C^6)^3.AzH^7C^6.PtCl^2\right)''.HCl$	»
$Ph(AzH^6C^6)^3.PtCl(OH)$	»
avec le chlorure phosphoplatinique.	*avec les éthers phosphoplatiniques.*
$Ph^2(AzH^2)^6.PtAz^2H^4.2HCl + 6AzH^4Cl$	$Ph^2(CH^3O)^3.PtAz^2H^4.2HCl$
$Ph^2O.(AzH^8C^7)^4.PtCl(OH)$	»
$Ph^2O.(AzH^6C^6)^4.PtCl(OH)$	»

Qu'il me soit permis, en terminant, d'adresser à mon savant maître, M. Schützenberger, dont tout le monde connaît le dévouement à ses élèves, l'expression de ma reconnaissance pour les conseils qu'il a bien voulu me donner pendant le temps que j'ai travaillé dans son laboratoire.

RECHERCHES SUR LA FERMENTATION VISQUEUSE

Par *feu* A. COMMAILLE,

Docteur ès sciences, pharmacien en chef de l'hôpital militaire de Marseille.

CHAPITRE II (1)

J'examinerai dans ce chapitre les modifications que diverses substances amènent dans la marche de la fermentation visqueuse. Il a été fait quatre-vingt-dix-huit expériences, et le nombre et la nature des corps, ajoutés à l'eau sucrée, ont été très-variés.

J'ai toujours employé le tendon de bœuf, qu'on peut retirer aisément du liquide fermenté, comme matière azotée destinée à provoquer la fermentation visqueuse. Ce tendon, tout en offrant une grande résistance à la destruction, agit énergiquement sur l'eau sucrée.

Les expériences ont été disposées de la manière suivante : liquide formé de 333 grammes de sucre pour 2,000 grammes d'eau. 50 centimètres cubes de ce liquide sucré étaient mis dans

(1) Voir chapitre Ier, *Moniteur scientifique*, numéro de mai 1876, p. 435.

une fiole et on y ajoutait 4 grammes de tendon coupés en quelques morceaux. Le plus souvent la fiole n'était fermée qu'avec un simple cornet de papier. Dans cette circonstance, la matière visqueuse, d'abord formée, disparaît souvent assez vite, même avant l'apparition des moisissures.

Ces expériences, exécutées à Marseille, ont commencé en mai, et ont duré généralement jusqu'à la fin d'août, à la température ordinaire de la chambre.

Première Expérience. — Dans cette expérience, qui sert de type, j'ai mis en contact seulement de l'eau sucrée et du tendon. Du gaz après trois jours. — Après quatre jours, liquide trouble légèrement épaissi; quelques rares granulations moléculaires très-fines. — Cinquième jour, liquide trouble; de la levûre moyenne; granulations moléculaires quelquefois bactériformes. — Huitième jour, levûre petite. — Trentième jour, odeur aigre; corpuscules bactériformes très-abondants, immobiles, souvent longs et enroulés comme des *spirillum* ou des *spirochæta*. — Troisième mois, liquide encore épaissi. Aucune moisissure; réaction très-acide; précipité gélatineux abondant par l'alcool. Tendon gonflé, légèrement jaune.

2e Expérience. — *Sulfure de carbone* 20 *gouttes*. — Sixième jour, liquide épaissi. — Huitième jour, toute odeur de sulfure a disparu; pas de levûre moyenne, mais de la petite levûre ($0^{mm}.0015$) groupée par deux globules; corpuscules allongés comme des vibrions, immobiles, droits ou contournés. — Treizième jour, odeur de lait frais; pas de levûre moyenne; granulations moléculaires abondantes. — Trentième jour, levûre moyenne innombrable; voile de mycoderma; liquide très-épais; odeur acétique. — Trois mois, levûre aussi grosse que celle de la bière, à un nucléole. L'alcool donne un abondant précipité de matière visqueuse. Le liquide contient encore beaucoup de sucre.

Remarques. — CS^2 n'empêche pas la fermentation visqueuse et la production des levûres. M. Berthelot a vu que CS^2 n'empêche pas complétement l'action de la levûre de bière sur le glucose (1).

3e Expérience. — *Alcool à* 85 *degrés* 10 *grammes*. — Rien après dix-sept jours, mais après vingt-sept jours le liquide est trouble, odeur spéciale; levûre moyenne; liquide non épaissi. — Trois mois et demi, réaction très-acide. Pas de moisissures. L'alcool s'enflamme par l'ébullition. Beaucoup de sucre non détruit.

Remarques. — L'alcool, sans empêcher la production de la levûre moyenne, empêche la production de la matière visqueuse.

4e Expérience. — *Éther rectifié* 20 *gouttes*. — Cinquième jour, liquide trouble, épaissi. Rares globules de levûre moyenne et de petite levûre groupée par deux globules. — Sixième jour, liquide excessivement épais, même plus que dans l'expérience type. — Huitième jour, toute odeur d'éther a disparu. Levûre analogue à celle de la bière. Gros corpuscules peu réfringents. — Trois mois et demi, liquide épais, un peu orangé. Un peu d'un mycélium cloisonné, sans fructifications. Réaction très-acide. Tendon ocreux.

Remarques. — L'éther, à faible dose, loin d'entraver la fermentation visqueuse, paraît l'activer.

5e Expérience. — *Phénol simplement liquéfié* 5 *gouttes*. — Huitième jour, petite levûre accolée par deux globules. — Seizième jour, granulations moléculaires très-fines et quelques corpuscules bactériformes. — Même état après quatre mois. Liquide limpide, très-acide, non épaissi. Réduction énergique de la liqueur bleue. Tendon un peu contracté.

Remarques. — Le phénol, tout en empêchant la fermentation visqueuse, *n'arrête pas la production de certaines levûres*.

6e Expérience. — *Chloroforme* 20 *gouttes*. — Neuvième jour, léger mycélium, très-grêle;

(1) Sur la fermentation alcoolique, *Annales de chimie et de physique*, 1857, t. L.

quelques granulations moléculaires et quelques corpuscules bactériformes. — Dix-huitième jour, le liquide semble légèrement épaissi; granulations moléculaires assez abondantes, souvent en courts chapelets. — Un mois, mycélium à têtes de spores noires; liquide rougeâtre; tendon couleur saumon. Légère odeur de ferment. — Deux mois, *penicillium glaucum* à fructifications vertes et noires. Tendon brun. — Trois mois et demi, outre le *penicillium gl.*, un autre microphyte à fruits bruns, presque noirs, dépassant le *penicil. gl.*, à spores plus grosses, régulièrement sphériques et disposées en longues chaînes, souvent accolées; pédicelles gros, non renflés sous le torus, creusés d'un canal qui en occupe toute la longueur, sans cloisons et qui s'élargit dans les renflements qui portent les spores. Ce microphyte m'a paru être un *aspergillus*. — Liquide très-acide.

Remarques. — Le chloroforme a empêché la production de la matière visqueuse et des grosses levûres, mais non celle des granulations moléculaires et des moisissures.

7e Expérience. — *Nitrobenzine* 10 *gouttes*. — Seizième jour, forte odeur de nitrobenzine, qui se retrouve encore après neuf mois. Aucune levûre. — Quatre mois; même état. Liquide neutre réduisant faiblement la liqueur bleue. Tendon contracté. — Neuf mois, ni levûre, ni végétation, ni matière visqueuse. Réduction énergique de la liqueur bleue.

Remarques. — La nitrobenzine arrête absolument toute fermentation et tout développement de levûres ou de microphytes, mais elle n'empêche pas l'inversion du sucre, qui cependant ne se fait que très-lentement.

8e Expérience. — *Pétrole rectifié du commerce* 1 *gramme*. — Vingt-quatre heures, liquide louche; quelques bulles de gaz; des bactéries très-vives et quelques très-petites monades; pas de levûre. — Quatre jours, granulations moléculaires en courts chapelets (peut-être des cadavres de bactéries?). — Vingtième jour, liquide épais; voile de *penicil. gl.* — Un mois, j'enlève le voile; tendon jaune chamois. — Deux mois, liquide un peu brun, très-épais; faible odeur de pétrole, mêlée à une autre citronnée. Les moisissures n'ont pas reparu. — Deux mois et demi, liquide bistré; levûre moyenne très-abondante, souvent elliptique; granulations moléculaires innombrables. Liquide très-acide. Précipité abondant, par l'alcool, de matière visqueuse. Réduction énergique de la liqueur bleue.

Remarques. — Le pétrole n'empêche pas la fermentation visqueuse, ni la production des levûres, des microphytes et des microzoaires.

8e Expérience (bis). — *Goudron de bois, lavé*. — Vingt-quatre heures, liquide louche; du gaz. — Sizième jour, le liquide paraît épaissi. Levûre moyenne rare, souvent elliptique; granulations moléculaires rares, souvent bactériformes. — Vingtième jour, microphyte très-ramifié. — Un mois et demi, odeur de goudron. Liquide non épaissi, levure grêle, allongée (acétique?). — Trois mois, réaction très-acide. Réduction énergique de la liqueur bleue. L'alcool ne produit qu'un léger trouble.

Remarques. — Le goudron de bois arrête presque complétement la fermentation visqueuse, mais il ne fait qu'entraver la production des levûres et des microphytes.

9e Expérience. — *Camphre* 0gr.5. — Dégagement gazeux après vingt-quatre heures. Liquide trouble après quarante-huit heures. Septième jour, aucune levûre; liquide non épaissi. Quelques granulations moléculaires. — Sept semaines, levûre moyenne très-rare. Granulations moléculaires abondantes quelquefois en longs chapelets. — Trois mois, pas de moisissures; odeur de camphre; faible dépôt de levûre moyenne. Réaction très-acide. Réduction énergique de la liqueur bleue. Léger trouble par l'alcool. Tendon non modifié. Le résidu de l'évaporation est cristallin et hygrométrique.

Remarques. — Le camphre empêche la fermentation visqueuse et à peu près complétement la production des microphytes.

10e Expérience. — *Essence de citron* 20 *gouttes*. — Quatrième jour, liquide trouble; du gaz. Cinquième jour, liquide épaissi; le gaz a cessé. — Neuvième jour, seulement des granulations

moléculaires innombrables, quelquefois bactériformes. — Douzième jour, tendon orangé. — Treizième jour, liquide orangé ; seulement des granulations moléculaires. Liquide très-épais. — Dix-huitième jour, tendon bistré ; odeur très-suave de citron. Un mois, quelques corpuscules peu réfringents. Liquide brun, très-épais. Tendon chocolat. — Trois mois, liquide brun ; couche épaisse de *P. glaucum*. Odeur de citron modifiée. Réaction très-acide. Réduction énergique de la liqueur bleue, même à froid. Avec l'alcool précipité gélatineux assez abondant. Le liquide alcoolique, filtré, évaporé, abandonne des cristaux plats à six pans, presque égaux.

Remarques. — L'essence de citron n'empêche pas la production de la matière visqueuse, des moisissures et des granulations moléculaires, mais elle empêche celle des grosses levûres. Il n'y a eu que des traces de gaz.

11e Expérience. — *Essence de térébenthine* 20 *gouttes*. — Troisième jour, liquide louche ; un peu de gaz, qui cesse dès le quatrième jour ; très-fines granulations moléculaires, quelques-unes bactériformes. Liquide épaissi le cinquième jour. — Huitième jour, liquide moins épais que dans l'Exp. dixième. — Dix-huitième jour, tendon chamois ; odeur de térébenthine, seulement des granulations moléculaires très-abondantes. — Un mois, petite quantité de levûre moyenne ; liquide rougeâtre ; tendon brun. — Neuf semaines, voile épais de *P. glaucum*. — Trois mois, levûre aussi grosse que celle de la bière, souvent ovalaire, à un seul nucléole, gros. Quelques levûres grêles, allongées. Liquide très-acide, chauffé avec SO^3 il ne dégage aucune vapeur rougissant le tournesol. Réduction de la liqueur bleue, même à froid. Après vingt-quatre heures réduction de cuivre métallique. Abondant précipité gélatineux par l'alcool.

Remarques. — Comme dans la dixième Exp. Seulement ici, avec le temps, il s'est produit de la levûre moyenne. M. Berthelot a vu que l'essence de térébenthine n'empêchait pas d'une manière absolue la fermentation alcoolique du sucre (Mém. cité).

12e Expérience. — *Huile de ricin* 2 *grammes*. — Cinquième jour, liquide épaissi et très-épais après huit jours. Levûre moyenne régulière, égale. Granulations moléculaires très-abondantes, souvent accolées et bactériformes. Pas de gaz. — Dixième jour, levûre grêle, allongée (acétique?). Des corpuscules peu réfringents. — Seizième jour, liquide et tendon bruns. — Un mois, liquide toujours très-épais, rougeâtre. — Quatre mois, odeur d'huile rance ; pas de moisissures. Liquide très-acide, dégageant par la chaleur un gaz rougissant le tournesol. Réduction de la liqueur bleue, même à froid. Précipité élastique, abondant, par l'alcool.

Remarques. — L'huile de ricin n'entrave pas la fermentation visqueuse et le développement des levûres. Pas de moisissures. M. Berthelot a vu que l'huile n'empêchait pas la fermentation alcoolique du sucre (Mém. cité).

13e Expérience. — *Huile de foie de morue* 2 *grammes*. — Troisième jour, liquide trouble ; un peu de gaz. — Cinquième jour, liquide très-épais, sirupeux. — Dixième jour, levûre grêle, allongée et granulations moléculaires abondantes ; tendon orangé. — Vingtième jour, levûre moyenne rare ; quelques gros corpuscules peu réfringents. — Liquide rougeâtre. — Trois mois, liquide très-épais, très-acide ; pas de moisissures. En bouillant, pas de vapeur agissant sur le tournesol. Réduction de la liqueur bleue, même à froid, et après vingt-quatre heures dépôt de cuivre métallique. Avec l'alcool, précipité élastique abondant.

Remarques. — L'huile de foie de morue entrave la production des levûres dites gummomannique et gummique, sans entraver la production de la matière visqueuse.

14e Expérience. — *Glycérine* 5 *grammes* (Cette glycérine contenait un peu de sel de cuisine). — Vingt-quatre heures, quelques bulles de gaz. Des bactéries très-vives et de courts vibrions ondulants. — Sixième jour, liquide louche, inodore, insensiblement épaissi. 1° Un peu de belle levûre moyenne ; 2° une autre levûre ovalaire à nucléoles, qui m'a paru figurée par M. Pasteur, D, planche 2, mém. cité ; 3° corpuscules bactériformes immobiles, abondants, réunis en amas. — Vingtième jour, odeur un peu suffocante. Liquide notablement épaissi après un mois. Granulations moléculaires assez abondantes. — Deux mois et demi, liquide

filant. Odeur analogue à celle des pois cuits. Réaction très-acide. Réduction énergique de la liqueur bleue. Par l'alcool léger précipité, non gélatineux. — Huit mois, liquide inodore, épaissi. Couche de microphytes.

Remarques. — Diverses levûres avant que le liquide soit notablement épaissi. Quand il est filant, l'alcool n'y produit pas le précipité glutineux ordinaire de la fermentation visqueuse. Action toute particulière de la glycérine.

15e Expérience. — *Inuline* 0gr.5 (1). — Vingt-quatre heures, liquide louche, paraissant un peu épaissi. Du gaz. — Sixième jour, liquide épais. Un peu de levûre moyenne; granulations moléculaires abondantes, très-tenues. Grains d'inuline agglutinés. — Quinzième jour, liquide épais; odeur un peu désagréable. Levûre grêle, allongée (acétique?). Tendon brun. — Trois mois, point de moisissures. — Trois mois et demi, réaction très-acide. Réduction immédiate de la liqueur bleue, même à froid. Avec l'alcool, grand trouble, mais pas de précipté gélatineux.

Remarques. — L'inuline a fait dévier la fermentation visqueuse de sa marche ordinaire.

16e Expérience. — *Amidon de blé* 0gr.5. — Quarante-huit heures, liquide trouble, un peu épaissi. Du gaz. — Septième jour, liquide moins épais qu'avec l'inuline; levûre moyenne et granulations moléculaires. Mycoderma analogue à celui de la bière et du vin. — Quinzième jour, nouvelle levûre allongée (acétique?) beaucoup plus petite que le *mycoderma vini*. L'amidon n'est pas altéré. — Trois mois et demi, liquide un peu brun; pas de moisissures. A la surface des goutelettes huileuses; amidon non modifié, bleuissant par l'iode. Corpuscules peu réfringents abondants. Réduction énergique de la liqueur bleue, même à froid. Aucun précipité par l'alcool.

Remarques. — Modification profonde de la marche ordinaire de la fermentation visqueuse, qui s'est à peine montrée.

17e Expérience. — *Dextrine* 0gr.5. — Vingt-quatre heures, liquide épaissi; du gaz. — Huitième jour, plus de gaz. Un très-beau mycélium très-cloisonné dans les gros brins et à larges vacuoles. Granulations moléculaires abondantes. — Dixième jour, liquide à peine épaissi. — Quinzième jour, odeur aigrelette; levûre moyenne rare. Le mycélium a disparu. — Trois mois et demi, liquide très-acide, réduisant, même à froid, la liqueur bleue. Levûre moyenne; levûre allongée, courte, gros grains d'amidon altérés. Avec l'alcool, pas de précipité gélatineux, seulement un trouble. Tendon bistre.

Remarques. — Pas de fermentation visqueuse, le liquide étant seulement un peu épaissi par la dextrine.

18e Expérience. — *Gomme du Sénégal* 0gr.5. — La fermentation visqueuse ne s'est pas produite quoiqu'il y ait eu développement de la levûre moyenne et des granulations moléculaires, toutes deux abondantes.

19e Expérience. — *Gomme adragante* 0gr.5. — La matière visqueuse ne s'est pas formée, malgré la présence de la levûre moyenne et des granulations moléculaires. L'épaississement du liquide est dû à la gomme: ce que démontre la nature du précipité produit par l'alcool, qui n'est pas élastique.

20e Expérience. — *Poudre de cantharides* 0gr.5. — Vingt-quatre heures, liquide épaissi; du gaz. — Troisième jour, beaucoup de gaz. — Septième jour, liquide épaissi. Levûre moyenne abondante et belle. Granulations moléculaires abondantes, souvent en courts chapelets. — Dix-septième jour, le liquide n'est plus épais. Odeur nettement acétique. — Trois mois et demi, liquide limpide, presque incolore, sans moisissures, très-acide, réduisant faiblement la liqueur bleue, dégageant beaucoup d'acide acétique par l'ébullition. L'alcool n'y produit rien.

---

(1) J'avais extrait cette inuline, qui était très-belle, de la racine d'*Atractylis gummifera* (L.), depuis 1854.

Levûre moyenne, souvent ovalaire, à nucléole foncé. Corpuscules semblables à des vibrions morts. Odeur de bière aigre. Tendon nullement modifié.

Remarques. — Disparition rapide de la matière visqueuse d'abord formée. Acide acétique abondant, sans qu'en aucun temps j'aie pu voir de la levûre acétique.

21e Expérience. — *Café torréfié* 1gr.5. — Quarante-huit heures, du gaz; liquide trouble et filant. — Troisième jour, liquide sirupeux. Gaz abondant. Levûre moyenne souvent elliptique. Granulations moléculaires fines, abondantes, rarement bactériformes. — Septième jour, autre levûre grêle, allongée. — Treizième jour, tendon rouge saumon. — Sept semaines, liquide brun, non épaissi, quelques fragments de microphyte grêle. — Trois mois, pas de moisissures. Levûre moyenne. Gros corpuscules allongés disposés en étoiles, ou en lignes parallèles, accolées. Réaction très-acide, réduction énergique de la liqueur bleue, même à froid. Aucun gaz acide par l'ébullition. Avec l'alcool, précipité abondant caséeux, mais non glutineux.

Remarques. — Fermentation visqueuse d'abord normale, puis complétement changée, comme le montre le précipité par l'alcool.

22e Expérience. — *Cachou brun* 1 *gramme.* — Vingt-quatre heures, dégagement gazeux. — Sixième jour, liquide à peine épaissi; pas de levûres. — Dixième jour, levûre moyenne rare; granulations moléculaires très-fines. Liquide trouble, inodore; à la surface une touffe de penicillium. — Quinzième jour, voile épais de *P. glaucum* fructifié. Liquide non épaissi. Le voile est enlevé. — Un mois, le voile s'est reformé. Mycélium grêle, granuleux, rouge à fructifications gris clair; à spores analogues à celles du *P. glaucum*. Tendon marron. Le voile est enlevé. — Deux mois et demi, un peu de gaz. — Trois mois, mycélium. Levûre elliptique, plus petite que celle de la bière, à un nucléole. Réduction de la liqueur bleue. Avec l'alcool, abondant précipité filamenteux, ne se rassemblant pas en une masse élastique.

Le mycrophyte me semble avoir été représenté par M. Pasteur à la figure 31 du mémoire sur les corpuscules de l'air, *avec spores à un nucléole.*

Remarques. — La fermentation visqueuse a été empêchée et a été remplacée par d'abondants microphytes.

23e Expérience. — *Tannin* 0gr.5. — Quatrième jour, un grand nombre de corpuscules analogues à des bactéridies, formés de deux globules elliptiques, accolés. — Douzième jour, liquide trouble, non épaissi. Mycoderme elliptique à deux petits nucléoles généralement. Diamètre des plus gros 0mm.007; diamètre des plus petits 0mm.003 au plus. — Dix-huitième jour, voile formé d'un mycélium ne paraissant pas cloisonné. Odeur aigrelette. — Deux mois, épaisse couche de *P. glaucum* très-fructifié, que j'enlève. — Trois mois, l'épaisse couche de *penicil.* s'est reproduite. Liquide jaune, limpide, très-acide. Odeur un peu âcre par l'ébullition. Réduction de la liqueur bleue. Précipité noir par les persels de fer, mais rien avec la gélatine. Rien avec l'alcool.

Remarques. — Fermentation visqueuse empêchée. Production énergique de microphytes. Transformation du tannin en acide gallique.

24e Expérience. — *Tannin* 1 *gramme.* — Comme l'Exp. précédente. Mycoderme analogue à celui E de M. Pasteur (mémoire cité). Nulle fermentation visqueuse.

25e Expérience. — *Tannin* 0gr.2. — Troisième jour, du gaz; mycoderme analogue à celui du vin. — Neuvième jour, toujours du gaz. — Sept semaines, tendon brun contracté. Liquide non épaissi. — Trois mois, pas de moisissures. — Trois mois et demi, réaction acide. Odeur aigrelette. Levûre grêle allongée, abondante. Par l'ébullition abondant dégagement d'acide acétique.

Remarques. — Pas de fermentation visqueuse; pas de moisissures. Levûres diverses et acide acétique.

26e Expérience. — *Extrait de ratanhia* 0gr.5. — Du gaz après quarante-huit heures. — Sixième jour, liquide rouge, limpide, non épaissi, voile formé d'une levûre grêle, allongée. — Douzième jour, liquide devenu presque incolore. — Dix-huitième jour, indépendamment de la levûre précédente, une autre levûre, que je n'ai jamais eu l'occasion d'observer ailleurs, pyriforme ou en navettes. Liquide non épaissi; un peu de gaz. — Cinquantième jour, liquide entièrement décoloré. Granulations moléculaires innombrables. Levûre allongée à nucléoles. — Trois mois, levûre moyenne. Par l'ébullition aucun gaz odorant. Liquide très-acide; réduction énergique de la liqueur bleue. Rien avec l'alcool.

Remarques. — Pas de fermentation visqueuse. Pas de moisissures. Levûres diverses et surtout une que je n'ai jamais observée qu'ici. Avec toutes les matières tannantes il y a dégagement gazeux, sans production visqueuse. Je regrette de ne pas avoir recherché la mannite.

27e Expérience. — *Acide gallique* 0gr.2. — Troisième jour, déjà un mycélium blanc, grêle, longuement cloisonné, à tigelles portant des spores analogues à celles du *P. glaucum.* Du gaz. — Sixième jour, liquide très-trouble, épaissi; beaucoup de gaz. — Neuvième jour, levûres analogues aux torulacées B et G du mémoire cité de M. Pasteur. Bactéries courtes, vivantes. Des corpuscules allongés, granuleux. — Treizième jour, cadavres de bactéries. Liquide très-peu épais, aigrelet. — Dix-huitième jour, belle levûre moyenne; granulations moléculaires abondantes. — Un mois, liquide épaissi. Odeur un peu sulfureuse. Pas de moisissures. — Trois mois et demi, par la chaleur dégagement de vapeurs acides. Seulement coloration brunâtre avec les persels de fer. Avec l'alcool, précipité floconneux, non glutineux.

Remarques. — Production rapide d'un microphyte fructifié. Puis, à la fois, une torulacée et des bactéries. Puis production de matière visqueuse, de levûre moyenne et de granulations.

28e Expérience. — *Acide acétique* 10 *gouttes.* — Rien pendant dix-sept jours. — Dix-huitième jour, liquide trouble. Granulations moléculaires abondantes. — Trois semaines, un peu de levûre moyenne. Bactéridies innombrables. — Deux mois, odeur spéciale, non acétique. Liquide non épaissi. Levûre allongée, grêle. — Trois mois et demi, corpuscules en forme de vibrions droits ou infléchis, immobiles, nombreux. Réaction très-acide. Réduction énergique de la liqueur bleue. Rien par l'alcool.

Remarques. — Pas de fermentation visqueuse, quoique les granulations moléculaires aient été abondantes.

29e Expérience. — *Acide nitrique* 20 *gouttes.* — Après quatre mois seulement, on découvre au fond du vase quelques petites masses formées d'un mycélium court, très-variqueux. Quelques spores rouges qui germent. Gros corpuscules peu réfringents. Réduction facile de la liqueur bleue.

Remarques. — Fermentation visqueuse complétement nulle.

30e Expérience. — *Acide sulfurique* 20 *gouttes.* — Rien avant quatre mois. Liquide limpide, jaune; quelques globules ronds clair-semés. Avec l'alcool, très léger précipité un peu visqueux, provenant sans doute du tendon transformé en gelée épaisse, ne présentant plus trace d'organisation au microscope. Réduction de la liqueur bleue. — Neuf mois, le tendon en gelée, délayé dans l'eau, est précipité par l'alcool. Ce liquide trouble s'éclaircit par la chaleur, filtre facilement et redevient trouble par le refroidissement. — Pas de fermentation visqueuse.

31e Expérience. — *Acide chlorhydrique* 20 *gouttes.* — Deux mois, liquide limpide. Microphyte blanc, grêle, très-granuleux, sans spores. — Quatre mois, microphyte plus développé; tigelles sans spores, variqueuses. Réduction énergique de la liqueur bleue. Rien par l'alcool. Tendon gonflé, ramolli. Ni levûre, ni fermentation visqueuse.

32e Expérience. — *Acide prussique* (*contenant* 20 *pour* 100 *d'acide anhydre*) 20 *gouttes.* — Cinquième jour, liquide trouble; un peu de gaz. — Sixième jour, liquide épaissi. — Neuvième jour, levûre moyenne abondante, un peu allongée; granulations moléculaires abondantes,

souvent bactériformes, ou en filaments allongés. Odeur spéciale. — Un mois, odeur sulfureuse. Liquide à peine épaissi. — Trois mois et demi, réaction très-acide. Réduction énergique, même à froid, de la liqueur bleue. Pas de précipité visqueux par l'alcool. Tendon très-brun.

Remarques. — Production de matière visqueuse qui disparaît vite.

33e Expérience. — *Acide oxalique* 0gr.2. — Quatrième jour, liquide louche; un microphyte à la surface. — Huitième jour, liquide limpide, non épaissi. Spores qui germent. — Quinzième jour, microphyte à mycélium criblé de vacuoles. J'enlève le voile. — Trois mois, le voile épais s'est reproduit. — Trois mois et demi, réaction très-acide; pas de levûre, ni de granulations moléculaires. A chaud, odeur de viande. Réduction énergique de la liqueur bleue. Rien avec l'alcool. Avec CaO précipité abondant d'oxalate de chaux.

Remarques. — Fermentation visqueuse et production de levûres entièrement empêchées. Abondance de microphytes.

34e Expérience. — *Acide citrique* 1 *gramme.* — Troisième jour, liquide louche. Mycélium. — Quatrième jour, voile de *P. glaucum.* — Cinquième jour, gaz apparaît. — Seizième jour, liquide non épaissi. Petite torulacée analogue à celle D de M. Pasteur (Mémoire cité). — Un mois, microphyte à spores allongées, en chapelets. Levûre moyenne. Liquide non épaissi. — Deux mois, levûre moyenne belle et abondante. Pas de granulations moléculaires. Odeur un peu sulfureuse. — Trois mois et demi, odeur acétique. Un penicillium d'un très-beau blanc (*Penicil. candidum* LK?). Par la chaleur, odeur de fruits; vapeur rougissant faiblement le tournesol. Aucun précipité glutineux par l'alcool. Réduction très-faible de la liqueur bleue. Faible résidu non cristallin par l'évaporation.

Remarques. — Pas de fermentation visqueuse, quoique la levûre moyenne ait été abondante. Pas de granulations moléculaires. Microphytes abondants. Le sucre a presque entièrement disparu.

35e Expérience. — *Acide tartrique* 1 *gramme.* — Quatrième jour, liquide un peu louche; un peu de gaz. Mycélium fin, donnant des tigelles plus grosses à cloisons assez rapprochées. Une levûre très-grêle, allongée; une autre moyenne ronde. — Septième jour, liquide non épaissi. Le microphyte s'est développé; quelques spores germent. Pas de granulations moléculaires. — Quinzième jour, voile de *P. glaucum.* — Sept semaines, le voile qui a été enlevé ne s'est pas reproduit. — Trois mois, liquide limpide, non épaissi. Réaction très-acide. Par la chaleur, aidée d'acide sulfurique, odeur éthérée, agréable. Réduction faible de la liqueur bleue. Avec CaO, production de tartrate de chaux octaëdrique.

Remarques. — Pas de fermentation visqueuse, quoiqu'il se soit produit de la levûre moyenne. Le sucre a à peu près disparu.

36e Expérience. — *Acide arsénieux* 0gr.1. — Vingt-quatre heures, liquide louche; du gaz; — Sixième jour, levûre moyenne et granulations moléculaires rares. — Quinzième jour, mycélium grêle, très-granuleux, à fructifications les unes verdâtres, les autres rougeâtres. Grosse levûre ronde avec un large noyau, contenant lui-même un nucléole (Diam. = 0mm.007). Le liquide semble épaissi. — Cinquantième jour, *penicil. glaucum.* — Trois mois et demi, liquide limpide, un peu épaissi, microphyte rose, à mycélium orangé et à fructifications gris verdâtre, disposées en ombelles, comme dans les penicilliums. Réaction très-acide. Par la chaleur odeur térébenthinée, mêlée à celle de la pêche. Réduction de la liqueur bleue énergique. Léger trouble avec l'alcool.

37e Expérience. — *Acide carbonique.* — Nota. Le liquide sucré, contenant le tendon, a été saturé d'acide carbonique lavé, et la fiole a été fermée au liége.

Rien après quarante-huit heures. — Soixante-douze heures, liquide louche. Du gaz. — Sixième jour, liquide très-épais, visqueux, opalin. Levûre moyenne abondante, ainsi que les granulations moléculaires. — Douzième jour, gaz très-abondant. Liquide en gelée. — Deux

mois et demi, liquide très-épais, limpide. — Trois mois, même état. Odeur de crustacés cuits. Liquide faiblement acide; réduction facile de la liqueur bleue. Avec l'alcool, abondant précipité gélatineux, blanc, chatoyant. — Neuf mois, même chose.

Remarques. — La fermentation visqueuse a été normale et vigoureuse.

38e Expérience. — *Sesquioxyde de fer sec* 1gr.5. — Troisième jour, liquide un peu épaissi; du gaz. — Septième jour, beaucoup de gaz. Levûre moyenne abondante, granulations moléculaires nombreuses, souvent bactériformes. — Un mois, odeur tirant sur celle du pain grillé. — Deux mois, liquide jaune d'or, limpide, non épaissi, à odeur d'encre. — Trois mois et demi, liquide limpide, jaune d'or, très-acide. A chaud, odeur de graisse, nulle vapeur acide même avec SO^3. Réduction énergique de la liqueur bleue. Précipité bleu avec le cyanure jaune. Léger précipité par l'alcool. Tendon à peine jauni.

Remarques. — Action d'un corps aussi insoluble que Fe^2O^3, dont une partie entre en dissolution. Nulle production d'acides acétique ou butyrique. — M. Berthelot a vu que le carbonate de fer naturel n'empêche pas la fermentation alcoolique du sucre (Mémoire cité).

38e Expérience (bis). — *Potasse à la chaux* 0gr.5. — Rien pendant près de deux mois. Ensuite, liquide recouvert d'une couche épaisse de *P. glaucum* à mycélium noir. Pas de levûres, sauf des granulations moléculaires. Liquide non épaissi, inodore. J'enlève la couche de penicillium. — Trois mois, le liquide limpide est d'un très-beau rouge et le penicillium s'est reproduit. Liquide très-acide, inodore. Par la chaleur, aidé de SO^3, odeur de fruits cuits, sans vapeurs acides. Réduction énergique de la liqueur bleue. Pas de production d'*oxalate de chaux* comme avec le carbonate de potasse. — Neuf mois, liquide toujours rouge.

Remarques. — Fermentation visqueuse entièrement empêchée. M. Berthelot a vu que Na O caustique n'empêchait pas la disparition du glucose, mais qu'il ne se formait ni alcool, ni levûre.

39e Expérience. — *Chaux caustique* 0gr.5. — Troisième jour, liquide louche. Des infusoires à peine visibles (F de M. Pasteur, Mémoire cité), courant rapidement. — Huitième jour, plus rien. — Seizième jour, rien. Liquide non épaissi. — Deux mois, un maigre microphyte, à fructifications grisâtres, à spores irrégulières, un peu cubiques ou polygonales. — Trois mois, voile épais de mycélium. Liquide d'un beau jaune. Pas de levûres. Quelques cristaux prismatiques, quelquefois terminés par un double biseau, à arêtes un peu courbes. Liquide absolument neutre, ne dégageant rien par la chaleur et l'acide sulfurique. Cet acide décolore à froid la liqueur, qui redevient jaune par la chaleur. Réduction énergique de la liqueur bleue. Avec l'acool, abondant précipité caséeux, mais nullement visqueux.

Remarques. — Pas de fermentation visqueuse. D'abord des infusoires, puis des microphytes. Aucunes levûres, ni fermentations lactique ou butyrique.

40e Expérience. — *Baryte caustique* 0gr.5. — Rien d'apparent avant le seizième jour, puis production d'un microphyte épais, vert foncé, avec des touffes blanches et un mycélium rouge, non cloisonné, tandis que le vert est cloisonné. Liquide non épaissi. — Un mois et demi, tendon d'un très-beau rouge groseille. Le mycélium rouge a donné des fructifications vertes. — Deux mois, épaisse couche de deux mycéliums: l'un rouge de sang, très-granuleux, non cloisonné; l'autre incolore, à spores d'un vert sale, petites, rondes. Liquide rouge clair, inodore. On enlève le voile. — Trois mois et demi, pas de moisissures. Liquide non épaissi, presque décoloré. Levûre ronde, souvent à gros nucléole, souvent ovalaire et rouge. Autre fine levûre en amas ou en chaînes juxtaposées par deux (semblable à C et 29 de M. Pasteur, Mémoire cité). Réaction très-acide. Par la chaleur odeur aromatique de fruits, ni acétique, ni butyrique, augmentant par SO^3, qui précipite abondamment Ba O. Réduction énergique de la liqueur bleue. Avec l'alcool, léger précipité non gélatineux. Tendon rouge jusqu'au centre, non contracté.

Remarques. — Pas de fermentation visqueuse. Moisissures remarquables. Couleur très-vive.

41e Expérience. — *Magnésie caustique* 0gr.5. — Quatrième jour, quelques bulles de gaz.— Huitième jour, liquide très-trouble, un peu épaissi. — Neuvième jour, aucune autre levûre que des granulations moléculaires innombrables, souvent bactériformes, ou sous forme de vibrions immobiles. Comme avec CaO, de très-petits infusoires très-vifs. — Trois semaines, aucune autre levûre que des granulations moléculaires. Plus d'infusoires. — Deux mois, le liquide n'est pas sensiblement épaissi, quoiqu'il se soit produit de la levûre moyenne. — Trois mois et demi, odeur aigrelette, voile de mycoderme. Liquide très-acide, réduisant énergiquement la liqueur bleue. Aucun précipité par l'alcool. Celui-ci évaporé donne d'abondants cristaux de mannite.

Remarques. — Pas de fermentation visqueuse, malgré la présence de levûres. Mannite.

42e Expérience. — *Ammoniaque* 20 *gouttes.* — Liquide inactif pendant deux mois; alors opalin, laiteux, très-trouble à reflets nacrés, à peine épaissi. Des bactéridies. Des bactéries courtes, agiles. — Trois mois, liquide un peu jaune, non épaissi. — Trois mois et demi, liquide très-acide. Grosse levûre ronde ou ovalaire, à un nucléole. Petite levure souvent en courts chapelets. Par l'ébullition odeur désagréable. SO^3 n'en chasse aucun acide. CaO en dégage abondamment de l'ammoniaque. Réduction de la liqueur bleue. Rien avec l'alcool.

Remarques. — Pas de fermentation visqueuse. Pas de gaz nitreux.

43e Expérience. — *Quinine hydratée.* — Dixième jour, liquide non épaissi. — Vingtième jour, microphyte blanc, épais, non cloisonné, sauf les brins les plus grêles; pas de spores. Aucune levûre. Odeur de fruits. — Deux mois, épaisse couche de moisissures d'un beau blanc, chatoyant, à forte odeur de champignons; pas de spores. Même état après trois mois. Liquide limpide, jaunâtre, acide; par l'ébullition avec SO^3, odeur acide, mais ni acétique, ni butyrique. La quinine s'est dissoute et les alcalis la précipitent. Réduction de la liqueur bleue. Le liquide évaporé donne d'abondants cristaux.

Remarques. — Pas de fermentation visqueuse. Microphyte plantureux,

44e Expérience. — *Carbonate d'ammoniaque* 0gr.5. — Quatrième jour, gaz abondant. Bactéridies. — Cinquième jour, liquide épaissi. — Neuvième jour, levûre moyenne peu abondante; granulations moléculaires innombrables. — Dix-huitième jour, liquide rouge ocreux, ainsi que le tendon. — Un mois, liquide non épaissi. Odeur acétique. — Deux mois et demi, liquide brun, très-acide. En bouillant avec SO^3, il dégage de l'acide acétique. La chaux dégage de l'ammoniaque. Réduction de la liqueur bleue. Pas de précipité par l'alcool.

Remarques. — Production de matière visqueuse qui disparaît. Pas d'infusoires, ni microphytes. Acide acétique sans levûre spéciale. M. Berthelot a vu que le carbonate d'ammoniaque n'empêchait pas la fermentation alcoolique du sucre (Mémoire cité).

45e Expérience. — *Carbonate de potasse purifié* 1 *gramme.* — Troisième jour, un peu de gaz. Liquide un peu épaissi(?) — Quatrième jour, même état, mais une quantité prodigieuse de *chætomonas* se mouvant aisément. Chacun de ces petits êtres porte à l'arrière une vacuole, tantôt brillante, tantôt obscure selon la position de l'objectif. Ils sont ovalaires. Un se divise en deux. Corpuscules bactériformes abondants, très-courts. — Sixième jour, même chose. Pas de levûres, mais granulations moléculaires abondantes, malgré les infusoires. — Dixième jour, les *chætomonas* ont disparu. Bactéries très-alertes. Liquide très-trouble et semblant épaissi. Pas de levûres. — Dix-huitième jour, odeur de fromage. Quelque chose de semblable à une levûre allongée, abondante, très-petite. Bactéries épaisses, marchant sans le mouvement oscillatoire, propre selon M. Pasteur aux infusoires producteurs de l'acide butyrique. — Vingt-deuxième jour, odeur de beurre rance et de racine de valériane. Liquide non épaissi. — Deux mois et demi, pas de levûre ronde. De très-beaux octaïdes d'*oxalate de chaux*. Corpuscules peu réfringents. Réduction de la liqueur bleue, même à froid. Le liquide ne contient pas d'acide oxalique libre ou combiné à KO.

Remarques. — Production remarquable d'un infusoire d'un ordre plus élevé que les vibrioniens; puis bactéries. Présence d'acide oxalique combiné à la chaux.

46e Expérience. — *Liqueur de Fehling 4 centimètres cubes.* — Vingt-quatre heures, la liqueur bleue a été partiellement réduite. Tendon violet. — Sixième jour, liquide presque limpide, bleu très-pâle, non épaissi. — Un mois et vingt jours, microphyte noir et blanc : le mycélium est blanc et les tigelles noires, sans spores, ni levûre. ni infusoires. — Deux mois et vingt jours, même état. Réduction énergique de la liqueur bleue. Nombreux cristaux octaïdriques d'oxalate de chaux. Autre oxalate en dissolution, précipitable par la chaux.

Remarques. — Pas de fermentation visqueuse, même après la réduction du métal. Acide oxalique, comme avec $KOCO^2$.

47e Expérience. — *Sulfate de soude 2 grammes.* — Troisième jour, du gaz. Liquide épaissi. Seulement des granulations moléculaires. — Vingtième jour, levûre moyenne. — Trois mois, liquide limpide. Pas de moisissures. Corpuscules semblables à des vibrions immobiles. Odeur désagréable de suif, augmentant notablement par l'ébullition avec SO^3. Vapeurs acides. Réduction abondante de la liqueur bleue.

Remarques. — Le liquide était épaissi avant l'apparition de la levûre moyenne.

48e Expérience. — *Craie 1 gramme.* — Troisième jour, liquide très-filant. Du gaz. Odeur spéciale. — Quatrième jour, beaucoup de gaz. Liquide très-épais. La craie est agglutinée en flocons caséeux. — Neuvième jour, quelques corpuscules semblables à des vibrions et paraissant animés d'un mouvement propre. Des corpuscules peu réfringents. — Un mois, odeur de lait aigre. — Deux mois pas de levûre. — Trois mois, liquide très-acide, non épaissi. Pas de moisissures. Odeur fortement butyrique. Réduction de la liqueur bleue. L'alcool donne un abondant précipité blanc, soluble dans l'eau.

Remarques. — Le liquide était très-épais avant toute production de levûre.

49e Expérience. — *Acétate de baryte acide.* — Après quatre jours, du gaz. — Neuvième jour, un peu de levûre moyenne. Granulations moléculaires abondantes. — Vingtième jour, liquide non épaissi. Corpuscules allongés comme des vibrions, immobiles. — Deux mois, même état. — Trois mois, liquide non épaissi. Pas de moisissures. Liquide très-acide. Réduction énergique de la liqueur bleue et *après vingt-quatre heures de cuivre métallique.*

Remarques. — Quoiqu'il se soit développé des levûres, le liquide n'a jamais été épaissi.

50e Expérience. — *Azotate de potasse* : 0gr.5. — Troisième jour, liquide épaissi; quelques corpuscules bactériformes formés de deux globules. — Huitième jour, du gaz. — Dixième jour, liquide moins épais. Une quantité prodigieuse de levûre moyenne, ovalaire, toujours à un nucléole, de la forme de celle de la bière, mais beaucoup plus petite (diamètre moyen : 0mm.0033). — Quatorzième jour, odeur un peu nitreuse. — Cinq semaines, le liquide ne paraît plus épaissi. — Deux mois, deux levûres : une ronde; l'autre allongée, grêle, très-abondante. — Trois mois, liquide non épaissi. Réduction très-faible de la liqueur bleue. Par l'évaporation des cristaux de mannite, cristaux de nitre et d'autres tétraédriques.

Remarques. — Liquide épaissi avant toute apparition de levûre. Mannite.

51e Expérience. — *Alun* : 0gr.5. — Quatrième jour, un mycélium. — Septième jour, microphyte. — Neuvième jour, spores sphériques, vertes. — Deux mois, liquide nullement épaissi. Pas de levûres. — Trois mois, couche épaisse de penicillium. Liquide très-acide, dégageant par la chaleur, aidée de l'acide sulfurique, une odeur très-désagréable de plantes marines en putréfaction. Réduction énergique de la liqueur bleue.

Remarques. — Aucune fermentation ni levûres. Moisissures abondantes et transformation du sucre de canne.

52e Expérience. — *Borax* : 0gr.5. — Aucun épaississement; aucune levûre, mais après vingt jours, très-beau microphyte qui se reproduit quand on l'enlève. — Trois mois et demi, penicil-glaucum. Odeur faible, un peu aromatique par l'ébullition. Liquide très-acide, réduisant énergiquement la liqueur bleue.

M. Berthelot a vu que le borate de soude n'empêche pas la fermentation alcoolique du sucre (Mémoire cité).

53e Expérience. — *Acétate de plomb cristallisé* 0gr.2, — Rien pendant deux mois, ensuite odeur particulière ressemblant à celle des champignons. — Deux mois et demi, odeur de suif, augmentant par la chaleur de SO^3, nullement acétique. — Neuf mois, odeur acétique. Belle levûre moyenne. Masses cristallines, prismatiques. Ni microphyte ni épaississement de la liqueur.

Remarques. — Malgré le développement de la levûre moyenne, pas de fermentation visqueuse.

54e Expérience. — *Sous-acétate de plomb liquide, 20 gouttes.* — Pas de fermentation; pas de levûres; pas de microphytes. C'est à peine si du sucre a été interverti, quoique beaucoup de plomb ait été précipité à l'état de carbonate.

55e Expérience. — *Sulfate de quinine*, 0gr.2. — Après vingt-quatre heures, liquide déjà trouble. — Quatrième jour, gaz abondant. — Cinquième jour, liquide sensiblement épaissi. — Dixième jour, granulations moléculaires très-abondantes, très-fines. Pas d'autre levûre. Cristaux en aiguilles. — Trois semaines, liquide trouble, épais, sirupeux. Odeur désagréable. Aucune levûre, sinon des granulations moléculaires distinctes, soudées en longs chapelets. — Cinq semaines, voile très-épais, coriace, blanc jaunâtre, un peu rosé, formé d'un mycélium grêle, cloisonné, à tigelles non renflées au sommet, à spores petites, légèrement verdâtres, en ombelles : c'est un *penicillium*. Le liquide n'est plus épaissi. — Deux mois, le voile enlevé s'est reproduit. — Trois mois, le voile enlevé une seconde fois s'est encore reproduit. C'est maintenant un microphyte plantureux redressé, d'un brun presque noir (identique à celui obtenu avec le chloroforme. — Expérience 6). Les tigelles renflées au sommet portent des rayons nombreux, garnis de spores : c'est un *aspergillus*. Quelquefois les spores garnissent toute la tigelle. Liquide jaunâtre, très-acide. Réduction de la liqueur bleue. Rien avec l'alcool,

Remarques. — Sans autre levûre que les granulations moléculaires, le liquide est devenu filant.

56e Expérience. — *Solution médicinale de perchlorure de fer, 20 gouttes.* — Rien, mais le sucre a été interverti au point que la liqueur bleue est réduite à froid comme à chaud.

57e Expérience. — *Bitartrate de potasse, 1 gramme.* — Septième jour, liquide épaissi. Trois sortes de levûres : la première est la moyenne; la seconde, plus grosse, ressemble à celle que M. Pasteur a figurée à la lettre D (Mémoire cité); la troisième, plus petite, souvent allongée, mêlée à un mycélium grêle, granuleux, ramifié, constitue un voile à la surface du liquide. — Dixième jour, le liquide n'est plus autant épaissi. — Trois mois, liquide épaissi, à odeur de beurre. Nombreux cristaux de crème de tartre mêlés aux levûres. Pas d'acide oxalique. Réduction de la liqueur bleue.

Remarques. — Il y a eu production de matière visqueuse.

58e Expérience. — *Chlorate de potasse*, 0gr.5. — Quinzième jour, liquide louche non épaissi. Levûre moyenne. Pas de granulations moléculaires. Levûre allongée, grêle, abondante. Odeur spéciale. — Sept semaines, voile formé d'une levûre ovalaire, plus petite que celle de la bière. — Trois mois, liquide non épaissi, acide. Par la chaleur, odeur acidule et vineuse. Odeur chlorée par SO^3.

Remarques. — Levûre moyenne sans produit visqueux.

59e Expérience. — *Sel marin, 2 grammes.* — Troisième jour, du gaz. — Septième jour, liquide très-trouble, très-peu épaissi, *penicillium* à spores rondes, nombreuses. Très-belle levûre plus grosse que la moyenne (G. Pasteur ?). Pas de granulations moléculaires. — Quinzième jour, liquide non épaissi. Odeur acétique très-nette, sans levûre allongée. — Cinquan-

tième jour, odeur franchement acétique sans levûre allongée. — Trois mois, levûre moyenne, souvent ovalaire, avec un nucléole.

Remarques. — Acide acétique sans levûre du même nom. Pas de fermentation visqueuse.

60e Expérience. — *Carbonate de plomb*, 1 *gramme.* — Le lendemain, un peu de gaz. Liquide un peu épaissi. — Quarante-huit heures, le sel de plomb a un aspect caséeux. — Quatrième jour, du gaz. Liquide sirupeux au fond. — Septième jour, pas de levûres. Granulations moléculaires assez abondantes, à grains souvent accolés. — Treizième jour, pas de levûre. Odeur de fromage frais. Le sel de plomb est grisâtre. — Dix-septième jour, des infusoires assez vifs, rares et très-petits. — Trois mois, liquide brun, limpide, très-acide. Chaines de spores du *penicillium glaucum.* Une partie du plomb est dissoute. Réduction de la liqueur bleue et après ving-quatre heures, dépôt de cuivre métallique. — Neuf mois, odeur un peu valérique.

Remarques. — Matière visqueuse, sans levûres. Microzoaire malgré le sel de plomb dissous. M. Berthelot a vu que le carbonate de plomb n'empêche pas la fermentation alcoolique du sucre (Mémoire cité).

61e Expérience. — *Iodure de potassium*, 1 *gramme.* — Quarante-huit heures, du gaz. Liquide un peu épaissi. — Dix-septième jour, liquide très-peu épaissi. Levûre elliptique. — Cinq semaines, léger voile formé d'une petite levûre allongée à deux nucléoles. — Trois mois, liquide acide, limpide, *penicillium glaucum.* Levûre allongée, à nucléoles. A chaud, légère odeur acétique et aromatique. AzO^5 en précipite abondamment l'iode. Réduction énergique de la liqueur bleue.

Remarques. — Faible fermentation visqueuse rapidement arrêtée.

62e Expérience. — *Azotate d'argent*, 0gr.2. — Quinzième jour, argent métallique réduit. Odeur de suif augmentant par la chaleur de SO^3. Il ne s'est jamais produit ni matière visqueuse, ni levûres, ni microphytes, mais le sucre a été interverti.

63e Expérience. — *Citrate de magnésie*, 0gr.5. — Quarante-huit heures, gaz et liquide trouble. — Quatrième jour, liquide un peu épaissi, sans levûre moyenne. Granulations moléculaires très-abondantes. — Dix-septième jour, très-peu de levûre moyenne. Débris d'un microphyte à spores ovales. — Sept semaines, levûre ovalaire, souvent à nucléole. Liquide non épaissi, jaune d'or. Pas de moisissures. — Trois mois, liquide acide. Odeur de fruit cuit surtout par SO^3. Réduction de la liqueur bleue.

64e Expérience. — *Sulfate de strychnine*, 0gr.1. — Troisième jour, du gaz. Liquide trouble. — Cinquième jour, levûre moyenne. Mycélium granuleux, cloisonné. Liquide non épaissi. — Huitième jour, liquide un peu épaissi. Levûre moyenne et des granulations moléculaires. Odeur de fruits gâtés. — Trois mois, pas de moisissure. Liquide très-acide. Corpuscules peu réfringents. Un peu d'une levûre très-allongée. Par la chaleur, vapeurs âcres rougissant le tournesol. Réduction de la liqueur bleue. Trouble par l'alcool, sans précipité visqueux.

Remarques, — Levûres et granulations moléculaires sans fermentation visqueuse.

65e Expérience. — *Chlorhydrate de morphine*, 0gr.05. — Vingt-quatre heures, du gaz. Liquide trouble. — Sixième jour, liquide non épaissi. Granulations moléculaires. — Quinzième jour, pas de levûre moyenne. Microphyte à spores elliptiques placées de distance en distance, comme des bourgeons naissants, sur des tigelles grêles ne paraissant pas cloisonnées. — Deux mois et demi, les moisissures enlevées ne se sont pas reproduites. Liquide limpide. — Trois mois, levûre très-grêle, allongée, très-granuleuse. Beau microphyte comme ci-dessus avec spores ou bourgeons latéraux, alternes, rarement opposés. Petite levûre ronde en chapelets. Par la chaleur, dégagement d'acide acétique. Réduction de la liqueur bleue, même à froid.

Remarques. — Pas de fermentation visqueuse avec une si faible quantité de sel de morphine. Microphyte remarquable (un arthrobotrys?).

66e Expérience. — *Chlorhydrate d'ammoniaque*, 1 *gramme*. — Vingt-quatre heures, du gaz; liquide louche. — Quarante-huit heures, liquide sensiblement épaissi. — Sixième jour, *penicillium glaucum*. Granulations moléculaires. Pas de levûres. — Dixième jour, le *penicillium glaucum* est mêlé à un autre microphyte blanc, à spores roses et à mycélium plus grêle que celui du *penicillium glaucum*. Des corpuscules allongés, à deux nucléoles, soudés en chapelets. — Quinzième jour, le *penicillium* a fructifié. Mycélium très-vigoureux. — Un mois et demi, j'enlève le voile épais formé par les moisissures. Liquide non épaissi. Pas de levûres. — Trois mois, mycélium rouge abondant, à spores vertes. Liquide rouge groseille. Grosse levûre avec un grand nucléole, très-rare. Corpuscules bactériformes. Réaction faiblement acide. Par la chaleur et SO^3, rien. Par la chaleur et CaO, dégagement abondant d'ammoniaque. Réduction de la liqueur bleue. Tendon rouge foncé.

Remarques. — Fermentation visqueuse faible et arrêtée promptement. Pas de microzoaires, mais microphytes divers.

67e Expérience. — *Chromate neutre de potasse*, 1 *gramme*. — Rien. Après un mois et vingt jours, le liquide est d'un très-beau vert foncé. — Après deux mois et vingt jours, les moisissures apparaissent. Liquide extrêmement acide. Aucune modification de la liqueur et aucune vapeur acide par la chaleur et SO^3. Avec l'alcool, abondant précipité vert *se redissolvant dans l'eau*. Réduction facile de la liqueur bleue. Tendon vert presque jusqu'au centre.

68e Expérience. — *Sulfate de fer*, 1 *gramme*. — Rien pendant vingt-deux jours, si ce n'est un précipité ocreux. Ensuite, quelques très-rares corpuscules grêles, allongés. — Trois mois, dépôt ocreux abondant. Mycélium grêle, très-ramifié. KO précipite du protoxyde de fer. Réduction énergique de la liqueur bleue, même à froid.

69e Expérience. — *Sulfate de cuivre*, 0gr.02. — Rien pendant deux mois. Ensuite, liquide limpide, sans levûres. Rares baguettes semblables au *Vibrio rugula*, animées d'un mouvement, non de locomotion, mais d'inflexion lente, comme une oscillaire, accompagné d'un tournoiement également lent. — Trois mois, réduction énergique de la liqueur bleue. A chaud, odeur de suif.

70e Expérience. — *Valérianate de zinc*, 0gr.02. — Vingt-quatre heures, un peu de gaz. — Quarante-huit heures, liquide louche. — Sept semaines, odeur valérianique. Liquide limpide, non épaissi. Pas de levûres. — Trois mois, odeur très-forte d'acide valérianique, mêlée à celle du vieux suif. Liquide non épaissi. Aucune production organique. Réduction énergique de la liqueur bleue. — Neuf mois, même chose.

71e Expérience. — *Sulfate de zinc*, 0gr.05. — Cinquième jour, du gaz. Liquide louche. — Treizième jour, même état. Pas de productions organiques. — Deux mois, voile épais de *penicillium glaucum*, que j'enlève. Granulations moléculaires. Liquide non épaissi. — Trois mois, le *penicillium* s'est reproduit. Réduction de la liqueur bleue et après vingt-quatre heures de cuivre métallique. L'alcool fait prendre toute la masse en gelée transparente, qui gagne la surface. Ce précipité recueilli se réduit à peu de chose. Il est fusible et brûle avec flamme en donnant l'odeur de corne brûlée et laissant un faible résidu salin, blanc.

M. Berthelot a vu que le sulfate de zinc n'empêche pas complétement la fermentation alcoolique du sucre (Mémoire cité).

72e Expérience. — *Carbonate de zinc précipité*, *1 gramme*. — Vingt-quatre heures, le liquide paraît épaissi. — Troisième jour, du gaz. Liquide louche. Le sel de zinc est devenu caséeux. — Septième jour, granulations moléculaires bactériformes, très-grêles, abondantes. — Treizième jour, le liquide paraît légèrement épaissi. Corpuscules bactériformes assez gros, sensiblement animés d'un mouvement oscillatoire très-lent. — Trois mois et demi, liquide un peu jaune, très-acide, réduisant énergiquement la liqueur bleue. Léger voile de moisissures vertes, à mycélium granuleux; tigelles plus grosses, cloisonnées. Spores en têtes arrondies.

M. Berthelot a vu que le carbonate de zinc n'empêche pas l'action de la levûre de bière sur le sucre (Mémoire cité).

73e Expérience. — *Chlorure de zinc*, 0gr.2. — Rien avant sept semaines. Ensuite liquide du fond trouble; quelques globules arrondis. Granulations moléculaires rares. Quelque peu de mycélium. Liquide inodore, non épaissi. — Trois mois, couche épaisse de *penicillium glaucum* Spores en germination. Liquide très-acide, réduisant énergiquement la liqueur bleue.

74e Expérience. — *Sous-nitrate de bismuth, 1 gramme.* — Cinquième jour, liquide trouble. — Septième semaine, pas de levûres. *penicillium glaucum.* Pas d'odeur. Du bismuth métallique est déposé sur le tendon. — Trois mois, de gros corpuscules ronds et munis de prolongements. Grosse levûre à large nucléole. Aucune odeur par la chaleur et SO^3. Réaction presque neutre. Réduction abondante de la liqueur bleue.

75e Expérience. — *Nitrate acide de mercure, 20 gouttes.* — Rien avant trois mois. Le tendon est rouge clair. Mycélium léger et abondant. Quelques branches ont fructifié. — Trois mois et demi, touffes de microphyte grisâtre disséminé sur le liquide. Mycélium et tigelles très-élégantes, grêles, non variqueuses, ne paraissant pas cloisonnés, mais les tigelles creusées d'un canal, terminées par une sphère unique, paraissant noir, ce qui leur donne exactement l'apparence d'une épingle de cette couleur. Dans la liqueur flottent de nombreux globules très-réfringents, de la grosseur de la petite levûre. Au fond du liquide, des flocons soyeux, blancs, souvent fixés au tendon, d'une finesse extrême, jamais ramifiés. De gros corpuscules, plus ou moins ronds, réticulés. Des baguettes courtes et grosses. — Neuf mois, liquide limpide. Filaments très-grêles, entremêlés comme des cheveux crépus. Odeur un peu valérique. Réduction de la liqueur bleue, même à froid.

Remarques. — Pas de fermentation visqueuse, mais production de microphytes remarquables.

76e Expérience. — *Bichlorure de mercure*, 0gr.2. — Il ne s'est rien produit. Le sucre a seulement été interverti.

77e Expérience. — *Arséniate de potasse*, 0gr.2. — Quarante-huit heures, du gaz. Liquide louche. — Septième jour, liquide ne paraissaut pas épaissi. Toujours du gaz. Pas de levûre moyenne, mais des granulations moléculaires abondantes, souvent bactériformes, quelquefois comme articulées, à mouvements très-lents. Odeur faible de pain. — Sept semaines, mycélium à spores vertes sur le pourtour de la fiole et d'un beau rose de chair ailleurs. Mycélium grêle; spores sphériques et disposées comme dans les penicillium. Liquide non épaissi, inodore, incolore. J'énlève le voile. — Trois mois, épaisse couche de moisissures à spores rougeâtres, vertes aux parois de la fiole. J'enlève le voile. — Trois mois et huit jours, reproduction des moisissures. Par l'ébullition, odeur du champignon comestible. Réduction abondante de la liqueur bleue.

Remarques. — Il ne s'est produit ni matière visqueuse, ni levûres, mais de très-beaux et abondants microphytes.

78e Expérience. — *Tartrate de fer et de potasse, 1 gramme.* — Après vingt-quatre heures, beaucoup de bactéries très-vives. Aucune levûre. — Troisième jour, liquide trouble; dépôt ocreux abondant. Pas de levûres. Bactéries mortes. — Un mois, liquide trouble, brun, non épaissi. Mycélium fructifié. Granulations moléculaires abondantes, à granules accolés par deux. — Deux mois, liquide brun, non épaissi. Un grand nombre de corps jaunâtres, gros, rectangulaires, à angles émoussés, assez minces, ne se dissolvant pas dans l'acide acétique, mais de suite dans l'acide azotique faible. Odeur d'encre, acide par l'ébullition. Réduction énergique de la liqueur bleue. Réaction bleue avec le cyanure jaune. Par l'ébullition avec KO, coloration verte foncée, sans précipité.

Remarques. — Avec le carbonate potassique (expérience 45), il s'est développé des chœtomonas, puis des bactéries. Il ne s'est rien produit d'analogue avec le bitartrate (expérience 57).

79e Expérience. — *Sulfhydrate jaune d'ammoniaque, 2 gouttes.* — Vingt-quatre heures,

beaucoup de bactéries très-vives. Pas de gaz. — Quatrième jour, plus de bactéries. Levûre moyenne assez abondante, souvent assez grosse, granuleuse. Liquide trouble, non sensiblement épaissi. Odeur particulière, non sulfhydrique. — Vingtième jour, liquide complétement décoloré, non épaissi. — Deux mois et demi, odeur de viande gâtée. Levûre moyenne, irrégulière. Bactéridies et corpuscules comme des vibrions, immobiles. Réaction très-acide. Odeur ni acétique ni butyrique. Action énergique sur la liqueur bleue. Par la chaleur, odeur urineuse, sans ammoniaque sensible. L'acétate de baryte donne un précipité insoluble dans l'acide nitrique.

Remarques. — Des bactéries comme avec l'ammoniaque.

80e Expérience. — *Cyanure jaune*, 0gr.2. — Vingt-quatre heures, du gaz; beaucoup de corpuscules allongés, immobiles, plus longs que des bactéridies. Quelques bactéries vives. — Quatrième jour, plus de bactéries vives. Un peu de levûre moyenne et de granulations moléculaires. Le liquide trouble semble un peu épaissi. Odeur particulière. — Vingtième jour, liquide jaune clair, limpide, abondant dépôt vert bleuâtre. Odeur de cidre altéré. Liquide non épaissi. Un peu de gaz. — Un mois, liquide non épaissi. Levûre moyenne abondante. — Deux mois, dépôt abondant de bleu de Prusse. Pas de moisissures. Liquide très-acide, devenant bleu par SO^3, puis vert, puis brun. Légère odeur butyrique. Réduction de la liqueur bleue.

Remarque. — Levûre moyenne abondante, sans matière visqueuse.

81e Expérience. — *Sulfate de magnésie, 2 grammes.* — Vingt-quatre heures, liquide louche; un peu de gaz. Bactéries nombreuses, très-vives. — Sixième jour, liquide non épaissi, trouble. Petite levûre elliptique. Granulations moléculaires très-abondantes, souvent à 2 globules. — Un mois, épaississement douteux. Odeur aigrelette. Levûre très-allongée, très-abondante ou bien des spores, dont quelques-unes germent. — Deux mois et demi, odeur acétique mêlée. Mycélium grêle. Par l'ébullition, odeur aromatique, agréable. Il se dégage de l'alcool qu'on peut enflammer. Aucune réduction de la liqueur bleue. L'alcool précipite $MgO.SO^3$ en aiguilles.

Remarques. — Production d'alcool sans levûre de bière, mais quelques moisissures.

82e Expérience. — *Hyposulfite de soude, 1 gramme.* — Vingt-quatre heures, du gaz. Odeur sulfhydrique; quelques bactéries vives. Filaments abondants, extrêmement grêles et contournés. — Seizième jour, liquide fortement épaissi. Une quantité prodigieuse de petits êtres très-vifs, courant avec une très-grande agilité, pirouettant, mais plus petits que le *bacterium termo*. — Un mois, liquide épais. Dépôt de soufre en cristaux losangiques, complets ou incomplets. Pas de levûres. — Deux mois, liquide très-épais. Pas de moisissures. — Deux mois et demi, quelques très-rares globules de levûre moyenne ovalaire. Granulations moléculaires très-abondantes. Octaëdres de soufre et des lames minces, carrées ou en parallélogrammes ou à angles en biseaux. Réaction très-acide. Par l'ébullition avec SO^3, dégagement de SO^2. Réduction facile de la liqueur bleue, même à froid, et dépôt abondant de Cu métallique aprés vingt-quatre heures. L'alcool précipite un peu de matière visqueuse. Pas de mannite. — Après huit mois, épaisse couche de *Penicil. glaucum.*

Remarques. — Production de matière visqueuse sans levûres. Infusoires très-petits. Réduction du soufre en cristaux. M. Berthelot a vu que l'hyposulfite de soude n'empêche par l'action de la levûre sur le glucose. (Mémoire cité.)

83e Expérience. *Chlorure de soude.* — Sixième jour, liquide louche, non épaissi. Pas de levûres. Bactéries ou bactéridies. — Vingt-deuxième jour, toujours des bactéries et des bactéridies. — Vingt-sixième jour, granulations moléculaires innombrables. Aucune levûre. Épaississement douteux. — Deux mois, couche épaisse de *Penicil glaucum.* — Trois mois, réaction très-acide. Réduction de la liqueur bleue, même à froid. Après vingt-quatre heures, dépôt de cuivre métallique brillant. Rien avec l'alcool.

Remarques. — Les chlorures décolorants empêchent la fermentation visqueuse, mais ils ne s'opposent pas à la production des microzoaires, puis des mcirophytes.

84e Expérience. — *Foie de soufre*, 1 *gramme*. — Un mois et vingt jours, liquide visqueux ; odeur forte, un peu soufrée. Dépôt abondant de soufre amorphe ou en octaèdres très-nets. — Deux mois et vingt jours, couche épaisse de moisissures. Liquide très épais. — Trois mois, liquide très-épais. Aucune levûre. Liquide très-acide. Réduction énergique de la liqueur bleue. L'alcool donne un abondant précipité visqueux, chatoyant. Le liquide est encore épais après neuf mois.

Remarques. — Retard considérable dans la production de la matière visqueuse, qui devient ensuite très-abondante, sans trace de levûre d'aucune espèce.

85e Expérience. — *Fleurs de soufre*, 0gr.2. — Le troisième jour, dégagement gazeux. Rien au microscope. — Le cinquième jour, liquide très-épaissi. Odeur désagréable. — Le neuvième jour, levûre moyenne abondante, granulations moléculaires et corpuscules bactériformes rares. — Dix-huitième jour, liquide sirupeux. — Deux mois, liquide très-épais. — Trois mois, corpuscules peu réfringents. Liquide très-acide, dégageant de *l'acide sulfureux* par la chaleur, réduisant la liqueur bleue. Précipité abondant de matière visqueuse par l'alcool.

Remarques. Production de gaz avant toute levûre.

86e Expérience. — *Iode*, 0gr.2. — Après quatre mois, réduction énergique de la liqueur bleue, même à froid. L'iode n'a pas empêché l'inversion du sucre, mais il a arrêté toute autre transformation et toute production organisée.

87e Expérience. — *Phosphore ordinaire*, 0gr.2. — Troisième jour, du gaz. Liquide un peu épaissi. — Sixième jour, liquide épaissi. Levûre moyenne et une très-petite levûre punctiforme (peut-être B 22 ou 15 de M. Pasteur, Mémoire cité). — Trois mois et demi, pas de moisissures. Liquide acide, réduisant énergiquement la liqueur bleue. L'alcool donne un abondant précipité gélatineux.

Remarques. — Le phosphore n'a pas empêché la fermentation visqueuse et les levûres.

88e Expérience. — *Limaille de fer*, 1 *gramme*. — Troisième jour, liquide épaissi. — Quatrième jour, gaz abondant. — Sixième jour, seulement des granulations moléculaires abondantes, souvent groupées en bactéridies ou même en forme de vibrions immobiles. — Neuvième jour, pas de levûres. Quelques vibrions marchant en ondulant. — Treizième jour, odeur de lactate de fer. — Dix-huitième jour, le liquide n'est plus sensiblement épaissi. Du gaz. — Un mois, liquide brun. Odeur de lait. — Trois mois et demi, ni levûres, ni moisissures. Réaction acide. Avec l'acide sulfurique, odeur particulière; de petits globules huileux nagent à la surface. Réduction de la liqueur bleue. La potasse et l'ammoniaque colorent le liquide en vert sale, sans précipité.

Remarques. — M. Berthelot a vu que le fer métallique n'empêche pas l'action de la levûre sur le glucose (Mémoire cité).

89e Expérience. — *Émélique*, 0gr.2. — Quatrième jour, du gaz. Un mycélium cloisonné rempli de vacuoles. Levûre grosse, abondante, sphérique, à nombreux nucléoles. Corpuscules bactériformes abondants, à mouvement brownien. — Un mois, liquide non épaissi. Levûre moyenne abondante. — Trois mois, liquide à odeur de beurre rance, un peu acide. Réaction très-acide. Pas de cristaux. Par l'ébullition, odeur acétique et butyrique; celle-ci augmentant par l'addition de SO^3. Réduction à chaud de la liqueur bleue. L'eau de chaux ne produit aucun trouble dans cette liqueur.

Remarques. — Le liquide ne s'est pas épaissi, quoiqu'il se soit produit une levûre semblable à la moyenne. Il ne s'est pas produit d'acide oxalique, comme cela a eu lieu d'autres fois avec des tartrates.

90e Expérience. — *Os calcinés*, 1 *gramme*. — Troisième jour, liquide filant; du gaz. Quelques rares corpuscules bactériformes immobiles. — Sixième jour, levûre moyenne belle, mais rare. Granulations moléculaires abondantes. Quelques rares vibrions progressant en ondu-

lant. — Dix-neuvième jour, odeur de fromage frais. *Vibrio rugula* immobile. — Deux mois, odeur forte, analogue à celle de la viande. *Vibrio lineola* et *rugula* immobiles. — Trois mois, pas de moisissures. Levûre moyenne, souvent ovalaire, à vacuoles. Granulations moléculaires très-abondantes. Réaction très-acide. Faible odeur butyrique avec SO^3. Réduction de la liqueur bleue.

Remarques. — Production de la matière visqueuse, sans levûre.

91e Expérience. — *Poudre de charbon de bois, 2 grammes.* — Quarante-huit heures, liquide un peu épaissi. Du gaz. — Septième jour, bactéries vives, oscillant à droite et à gauche. — Dix-huitième jour, plus de bactéries. Levûre moyenne ovalaire, à nucléoles. Granulations moléculaires très-abondantes. — Septième semaine, liquide non épaissi. Levûre très-abondante, à nucléoles. — Trois mois et demi, pas de moisissures. Odeur acéto-butyrique. Liquide très-acide. Deux levûres allongées : une grosse (E. Pasteur?), une grêle (acétique?). En chauffant, odeur fortement acéto-butyrique, mais surtout valérique. Pas de gaz acide. Réduction de la liqueur bleue à froid, et, après vingt-quatre heures, réduction abondante de cuivre métallique miroitant. L'alcool ne précipite pas de matière glutineuse.

Remarques. — La poudre de charbon empêche la fermentation visqueuse, quoiqu'il se soit produit de la levûre.

92e Expérience. — *Bleu de Prusse*, 0gr.2. — Vingt-quatre heures, du gaz. — Septième jour, plus de gaz. Mycélium grêle, granuleux, cloisonné. — Dix-huitième jour, levûre elliptique, allongée, très-abondante. — Sept semaines, granulations moléculaires abondantes, souvent bactériformes, très-grêles. Liquide non épaissi. — Trois mois et huit jours, corpuscules bactériformes gros et courts, une tigelle garnie de chaînes de spores opposées. Levûre ronde petite en chapelets. A la surface, gouttelettes huileuses. Par l'ébullition, odeur aromatique, alcoolique, devenant celle du kirsch par SO^3. Réduction très-énergique de la liqueur bleue, même à froid, et, après vingt-quatre heures, réduction de cuivre métallique très-brillant tapissant le verre. Liquide sans action sur les persels de fer.

Remarques. — Pas de matière visqueuse. Production d'alcool, mais il y a eu des moisissures.

93e Expérience. — *Ail écrasé.* — Quarante-huit heures, liquide sentant énergiquement l'ail, paraissant un peu épaissi et dégageant beaucoup de gaz, lequel continue tout le temps. — Septième jour, levûre moyenne, belle et abondante. Granulations moléculaires abondantes, souvent bactériformes. — Huitième jour, effervescence. — Dix-huitième jour, levûre très-petite; groupée par trois. — Sept semaines, liquide épaissi. Odeur d'ail intense. — Trois mois, forte odeur d'ail. Pas de moisissures. Quelques gouttelettes huileuses à la surface. Par la chaleur, distillation abondante d'alcool. Réaction très-acide. Rien avec l'alcool. — Après neuf mois, toujours forte odeur d'ail et gaz abondant.

Remarques. — Alcool abondant et production de gaz énergique pendant bien des mois.

94e Expérience. — *Poudre de moutarde noire, 1 gramme.* — Troisième jour, du gaz. Liquide non sensiblement épaissi. Odeur désagréable mêlée à celle de la moutarde. — Sixième jour, faible odeur de moutarde. Granulations moléculaires souvent en chapelets. — Trois mois, odeur presque nulle. Couche épaisse d'un microphyte jaune-soufre, à gros mycélium variqueux, garni de forts renflements; spores dans des sporanges globuleuses jaunes, spores réticulées ou granuleuses, grosses. Les sporanges ressemblent à celles du *botryosporium diffusum* de Corda. Par l'ébullition, odeur un peu âcre. Réaction du liquide très-acide. Réduction de la liqueur bleue.

Remarques. — Pas d'épaississement de la liqueur. Pas d'autres levûres que les granulations moléculaires. Mycrophyte rare.

95e Expérience. — *Fuchsine.* — Sauf l'inversion du sucre il ne s'est rien produit. — Après neuf mois le liquide était entièrement envahi par les moisissures.

96e Expérience. — *Levûre de bière sèche*, 0gr.2. — Vingt-quatre heures, gaz abondant : 1° belle levûre de bière, elliptique, à nucléoles; 2° globules ronds irréguliers à bords très-réfringents, toujours isolés (est-ce une levûre?); 3° levûre ronde plus petite (D Pasteur?); 4° granulations moléculaires assez grosses, isolées ou bactériformes. — Quatrième jour, liquide limpide. Fermentation alcoolique ordinaire. — Douzième jour, voile léger, entièrement formé de granulations moléculaires accolées en forme de vibrions contournés, absolument immobiles. La levûre de bière paraît altérée. Autre levûre, allongée. Odeur fortement acétique, — Trois mois, odeur aigre. Par la chaleur, odeur acétique, mais mélangée. Réduction abondante de la liqueur bleue.

Remarques. — La fermentation alcoolique a été déviée, et il ne s'est produit ni ferments visqueux, ni moisissures.

CONCLUSIONS

Il résulte des nombreuses expériences relatées dans ce chapitre plusieurs faits importants, mais, en particulier, que la matière visqueuse peut se former en l'absence des levûres dites *visqueuses et manniques*. En résumé, on a :

1° Production de matière visqueuse sans levûres avec les substances suivantes: essence de citron, essence de térébenthine, huile de foie de morue, carbonate de soude, sulfate de soude, craie, azotate de potasse, sulfate de quinine, carbonate de plomb, hyposulfite de soude, foie de soufre, fleurs de soufre, os calcinés; = 13 fois.

2° Production de levûres sans matière visqueuse avec les substances suivantes : alcool, phénol, glycérine, gomme du Sénégal, gomme adragante, cachou (peu abondantes), acide citrique, acide tartrique, magnésie calcinée, acétate de baryte, acétate de plomb cristallisé, chlorate de potasse, sulfate de strychnine, sous-azotate de bismuth, sulfhydrate d'ammoniaque, cyanure jaune, ail (?); = 17 fois.

3° Production de levûres avec peu de matière visqueuse au contact des corps suivants : amidon, inuline, dextrine, poudre de cantharides, café torréfié, acide prussique, acide arsénieux, sesquioxyde de fer, bitartrate de potasse, sel marin, poudre de charbon de bois; = 11 fois.

4° La matière visqueuse a été abondante dans les cas suivants : sulfure de carbone, éther sulfurique, pétrole, essence de citron, essence de térébenthine, huile de ricin, huile de foie de morue, acide gallique, acide carbonique, carbonate d'ammoniaque, carbonate de potasse, sulfate de soude, craie, azotate de potasse, sulfate de quinine, hyposulfite de soude, foie de soufre, fleurs de soufre, phosphore, os calcinés; = 20 fois.

5° La matière visqueuse a été en petite quantité avec : goudron de bois, inuline, amidon, dextrine, poudre de cantharides, café torréfié, acide prussique, acide arsénieux, sesquioxyde de fer, bitartrate de potasse, sel marin, carbonate de plomb, iodure de potassium, citrate de magnésie, chlorhydrate d'ammoniaque, carbonate de zinc, sulfate de magnésie, limaille de fer, poudre de charbon de bois, ail (très-douteuse), moutarde noire (très-douteuse); = 22 fois.

6° Pas de matière visqueuse avec : alcool, phénol, chloroforme, nitrobenzine, camphre, glycérine, gomme Sénégal, gomme adragante, cachou, tannin, extrait de ratanhia, les acides acétique, nitrique, sulfurique, chlorhydrique, oxalique, citrique, tartrique, potasse à la chaux, chaux caustique, baryte caustique, magnésie calcinée, ammoniaque liquide, quinine hydratée, liqueur de Fehling, acétate de baryte acide, alun, borax, acétate de plomb cristallisé, sous-acétate de plomb liquide, perchlorure de fer, chlorate de potasse, azotate d'argent, sulfate de strychnine, chlorhydrate de morphine, chromate de potasse, sulfates de fer, de cuivre, de zinc, valérianate de zinc, chlorure de zinc, sous-azotate de bismuth, nitrate acide de mercure, bichlorure de mercure, arséniate de potasse, tartrate de fer et de potasse, sulfhydrate d'ammoniaque, cyanure jaune, chlorure de soude, iode, émétique, bleu de Prusse, fuchsine, levûre de bière; = 54 fois.

7° Il ne s'est pas produit de levûres avec : chloroforme, nitro-benzine, acide oxalique, chaux caustique, alun, borax, sous-acétate de plomb liquide, perchlorure de fer, azotate d'argent, bichlorure de mercure, arséniate de potasse, tartrate de fer et de potasse, iode, fuchsine ; = 14 fois.

8° Il s'est produit des microphytes avec : chloroforme, pétrole, dextrine, gomme du Sénégal, cachou, tannin, acide gallique, acide oxalique, acide citrique, acide tartrique, alun, borax, liqueur de Fehling, quinine hydratée, gomme adragante, baryte caustique, chaux caustique, potasse à la chaux, acide arsénieux, sulfate de quinine, sel marin, carbonate de plomb, iodure de potassium, citrate de magnésie, chlorhydrate de morphine, sel ammoniac, chromate de potasse, sulfate de zinc, carbonate de zinc, chlorure de zinc, sous-azotate de bismuth, nitrate acide de mercure, arséniate de potasse, tartrate de fer et de potasse, chlorure de soude, émétique, bleu de Prusse, moutarde noire; = 38 fois.

9° Il ne s'est pas produit de microphytes avec les substances suivantes : camphre, huile de ricin, huile de foie de morue, extrait de ratanhia, sous-acétate de plomb, perchlorure de fer, azotate d'argent, valérianate de zinc, sulfate de magnésie, iode, os calcinés, poudre de charbon, ail, fuchsine (mais après plusieurs mois); = 14 fois.

10° Il s'est produit des microzoaires avec : pétrole, glycérine, acide gallique, chaux, magnésie calcinée, ammonniaque, carbonate de potasse, craie, carbonate de plomb, tartrate de fer et de potasse, sulfhydrate d'ammoniaque, cyanure jaune, sulfate de magnésie, hyposulfite de soude, chlorure de soude, limaille de fer, os calcinés, sulfate de cuivre (?); = 18 fois.

11° L'alcool a été rencontré plusieurs fois, entre autres avec le sulfate de magnésie, le bleu de Prusse, l'ail, etc., sans levûre de bière.

12° Avec l'azotate de potasse et la magnésie caustique on a trouvé de la mannite.

13° La mannite a été cherchée avec l'hyposulfite de soude, mais sans succès.

(La fin à la prochaine livraison.)

LA RÉSORCINE, SES DIVERS MODES DE PRÉPARATION ET SES PROPRIÉTÉS

Par M. Frédéric Reverdin.

L'industrie des couleurs artificielles s'est enrichie l'année dernière d'une nouvelle matière colorante, l'*éosine*, appartenant à la classe des dérivés des phénols, découverts par M. le professeur Bæyer et désignés sous le nom général de *phtaléines*. L'éosine, son mode de préparation et ses propriétés, ont déjà fait le sujet de plusieurs articles fort intéressants parus dans le *Moniteur scientifique*, et il ne sera peut être pas sans intérêt pour les lecteurs de ce journal de faire la connaissance de la matière première de l'éosine, la résorcine, et de la classe des composés organiques auxquels elle appartient, les phénols.

La résorcine, dont la préparation industrielle prend actuellement une certaine importance, a été considérée pendant longtemps comme un produit de laboratoire difficile à obtenir en certaine quantité.

Elle fut découverte par MM. Illasiwetz et Barth, dans les produits de la fusion du galbanum avec la potasse.

Elle possède la formule $C^6H^4(OH)^2$ et dérive de la benzine C^6H^6 par la substitution de deux hydroxyles à deux atomes d'hydrogène; ses propriétés l'on fait classer dans le groupe des phénols.

On range dans la classe des *phénols* les combinaisons qui dérivent de la benzine par la substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par un ou plusieurs hydroxyles; ce sont des composés qui sont au benzol ce que les alcools monoatomiques sont aux carbures d'hydrogène de la série du gaz des marais dont ils dérivent; le résidu, lié à l'hydroxyle, peut être considéré comme un radical monoatomique (autrefois appelé *phényl*).

L'hydrogène des dérivés hydroxylés de la benzine se comporte d'une manière analogue à celui des alcools ; on ne peut que difficilement le remplacer par un métal et la combinaison qui en résulte est peu stable, de même que les dérivés analogues des alcools. On peut, au contraire, facilement le remplacer par un radical alcoolique ou acide, et il en résulte des dérivés analogues aux éthers simples et composés.

C'est surtout par l'action des agents oxydants que les phénols se distinguent des alcools ; ils sont plus difficilement oxydables que ces derniers et on n'obtient par l'oxydation ni aldéhyde ni acide particulier, ce qui est facile à concevoir si l'on considère que la structure du noyau benzolique s'oppose à la substitution de 1 atome d'oxygène à 2 atomes d'hydrogène, liés au même atome de carbone.

Cette différence de propriétés entre les alcools et les phénols n'est cependant pas complétement établie, puisque les alcools tertiaires ne donnent comme le phénol ni aldéhyde, ni acide, lorsqu'on les oxyde. Leur molécule se scinde, se détruit, et rien d'absolu ne les distingue des phénols.

La substitution de tous les atomes d'hydrogène de la benzine par 6 hydroxyles est théoriquement possible ; mais, jusqu'à présent, on ne connaît que les phénols résultant de la substitution de 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène du benzol par 1, 2 ou 3 hydroxyles.

Les atomes d'hydrogène du noyau benzolique des phénols peuvent être remplacés, de même que les atomes d'hydrogène de la benzine, par du chlore, du brome, de l'iode, le groupe nitro, le groupe amido, etc.

Les phénols donnent par l'action de divers oxydants un grand nombre de matières colorantes susceptibles d'applications industrielles.

Les principaux modes de préparation des phénols sont les suivants :

1° Distillation sèche de certaines résines, du bois, de la houille et de certains acides aromatiques.

2° Transformation des carbures d'hydrogène aromatiques en acides sulfoconjugués et fusion du sel de potasse ou de soude de l'acide ainsi obtenu avec de la potasse ou de la soude caustique.

$$C^6H^5SO^3K + 2KOH = C^6H^5OK + K^2SO^3 + H^2O.$$

3° Transformation des amido-dérivés des carbures d'hydrogène aromatiques en dérivés diazoïques et décomposition de ces derniers par l'eau.

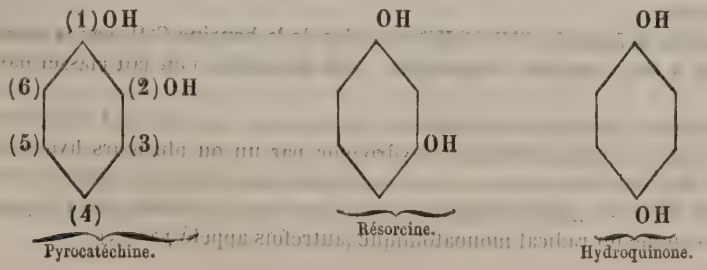
$$C^6H^4N^2 + H^2O = C^6H^5.OH + 2N.$$

4° Fusion avec la potasse ou la soude caustique des dérivés chlorés, bromés et iodés des carbures d'hydrogène aromatiques.

Lorsqu'on chauffe les phénols avec de la poudre de zinc, ils perdent leur oxygène et se transforment en carbure d'hydrogène dont ils dérivent.

$$C^6H^5OH - O = C^6H^6.$$

La *résorcine* appartient donc à la classe dont nous venons d'indiquer les principaux caractères ; elle est isomère de la pyrocatéchine et de l'hydroquinone, qui s'en distinguent par la position relative des hydroxyles dans l'hexagone benzolique. Tandis que, dans la résorcine, les hydroxyles occupent la position méta (1 . 3), ils occupent dans la pyrocatéchine la position ortho (1 . 2), et, dans l'hydroquinone, la position para.



On peut obtenir la résorcine par toutes les réactions caractéristiques signalées pour l'obtention des phénols, mais nous nous contenterons de citer ici quelques-unes des méthodes les plus généralement employées, ainsi que quelques travaux d'une importance plutôt théorique publiés sur ce sujet.

La méthode la plus généralement employée pour la préparation de la résorcine, avant qu'on s'occupât de sa fabrication industrielle, est due à MM. Hlasiwetz et Barth.

Elle consiste à traiter la résine de galbanum par la potasse. On débarrasse d'abord cette résine de matières gommeuses en la dissolvant dans l'alcool et en la précipitant avec de l'eau, puis on la fond avec 2 $^1/_2$ à 3 fois son poids de potasse caustique jusqu'à ce que la masse soit bien homogène; la réaction est accompagnée d'un dégagement de vapeurs aromatiques et d'un fort boursouflement. On dissout le produit de la fusion dans de l'eau, on acidule la solution avec de l'acide sulfurique, puis on l'agite avec de l'éther; on évapore l'éther et on distille le résidu. Il passe d'abord à la distillation des acides gras, puis plus tard, entre 267-272 degrés, la résorcine qui cristallise dans le récipient.

On prépare de même la résorcine au moyen de la gummi ammoniacum et de l'asa fœtida.

L'extrait de bois de sapan (bois du Japon, *cæsalpinia sapan*), fondu avec la potasse caustique, donne également de la résorcine, mais il se produit en outre dans cette réaction un acide cristallisable que précipite l'acétate de plomb et qui donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge.

L'orosélone, produit de décomposition de la peucédanine (impératorine), traitée par la potasse, se transforme en acide acétique et résorcine.

Un autre mode de préparation de la résorcine, dû à E. Kopp, consiste à soumettre la brésiline à la distillation sèche.

Pour obtenir la brésiline, on utilise avec avantage les croûtes brunes qui se déposent dans la préparation ou pendant la conservation de l'extrait de bois du Brésil. Ces croûtes sont formées principalement de brésiline et de sa laque calcaire. Il suffit de les broyer avec de l'eau acidulée avec 5 pour 100 d'acide chlorhydrique, et de reprendre le résidu avec de l'eau bouillante additionnée de 10 à 15 pour 100 d'alcool; la solution abandonne par le refroidissement de beaux cristaux jaunâtres qu'on peut encore purifier par cristallisation dans l'eau.

Les eaux de lavage et les eaux-mères de la brésiline, évaporées à sec avec un peu de craie, puis soumises à la distillation sèche, fournissent de la résorcine.

La brésiline brute ou purifiée donne à la distillation un liquide peu coloré et un résidu de charbon très-poreux; le liquide, filtré et évaporé au bain-marie, fournit de beaux cristaux de résorcine.

La brésiline peut être représentée par la formule $C^{22}H^{18}O^7$; elle paraît présenter les relations suivantes avec l'hématoxyline et la résorcine :

$$\underbrace{C^{22}H^{18}O^7}_{\text{Brésiline.}} + H^2O = \underbrace{C^{16}H^{14}O^6}_{\text{Hématoxyline.}} + \underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{Résorcine.}}$$

On obtient également la résorcine au moyen du para-iodure de phénol. On introduit le para-iodure de phénol dans une solution bouillante de 4 parties de potasse caustique dans 1 partie d'eau, on chauffe le mélange en agitant jusqu'à 200 degrés environ; puis on traite le produit de la fusion comme dans la préparation au moyen du galbanum. L'éther étant évaporé, il reste une masse cristalline de résorcine rendue plus ou moins impure par la présence de para-iodure de phénol non décomposé. En dissolvant le résidu dans l'eau, précipitant avec l'acétate de plomb et décomposant la solution filtrée par l'hydrogène sulfuré, puis reprenant la solution de nouveau avec de l'éther, on obtient la résorcine pure.

Le métabromure de phénol C^6H^4BrOH, bouillant à 227-229 degrés, obtenu au moyen du binitrobenzol par MM. Würster et Nœlting, donne par la fusion avec de la potasse caustique de la résorcine, sans traces d'isomères.

Il existe encore une foule d'autres composés analogues qui donnent la résorcine par le même procédé. Ce sont :

1° L'acide chlorphénylsulfureux (modification méta, d'après Limpricht; para, Oppenheim et Vogt).

2° Acide bromphénylsulfureux (3 modifications, Limpricht et Garrik).

3° Acide phénylène-disulfureux (méta, Barth, Senhofer, Nœlting; para, Garrik).

4° Acide iodphénylsulfureux (méta et para, Kœrner et Paterno).

5° Orthochlorphénol (Nœlting; para, Faust).

6° Bromphénol (3 modifications, Fittig et Mager, Würster et Nœlting).

Parmi tous ces composés susceptibles de produire la résorcine, deux paraissent avoir été jusqu'à présent l'objet d'une fabrication industrielle; ce sont : l'acide chlorphénylsulfureux et l'acide phénylène-disulfureux.

I. *Acide chlorphénylsulfureux* $C^6H^4\left\{\begin{matrix}Cl\\SO^3H\end{matrix}\right.$. — Cet acide se prépare en faisant agir l'acide sulfurique concentré sur la benzine monochlorée qu'on obtient en faisant passer un courant de chlore dans la benzine, additionnée d'une petite quantité d'iode. On place la benzine, à laquelle on a ajouté une petite quantité d'iode dans une cornue tubulée munie d'un réfrigérant ascendant; on fait arriver le courant de chlore sec par la tubulure de la cornue, on arrête de temps en temps l'opération et on distille afin de séparer ce qui passe au-dessus de 130 degrés. De cette manière, on soustrait la benzine monochlorée déjà formée à l'action ultérieure du chlore. On réunit les portions passant au-dessus de 130 degrés, on les agite avec de la potasse caustique et on rectifie le produit. Comme il se forme de petites quantités de produits iodo-substitués, il est bon d'exposer quelques jours le produit de la réaction aux rayons solaires; les produits iodés se détruisent et l'iode est mis en liberté; on peut alors l'enlever par la potasse. Il est probable, d'après la réaction observée par M. Arenheim, qu'on doit favoriser la réaction en remplaçant l'iode par du chlorure de molybdène.

La benzine monochlorée est liquide, incolore, très-réfringente, douée d'une odeur agréable; elle est insoluble dans l'eau, mais se dissout dans l'éther et l'alcool; elle bout à 136 degrés et possède la formule $C^6H^5.Cl$.

En traitant la benzine monochlorée par l'acide sulfurique, un second atome d'hydrogène du noyau benzolique est substitué par le reste de l'acide sulfurique et on obtient l'acide chlorphénylsulfureux $C^6H^4\left\{\begin{matrix}Cl\\SO^3H\end{matrix}\right.$, lequel, fondu avec la potasse caustique, donne la résorcine.

On dissout la benzine monochlorée dans de l'acide sulfurique au bain-marie; lorsque la solution est complète, on sature par du carbonate de plomb, on filtre, on décompose le sel de plomb soluble par l'hydrogène sulfuré et on évapore la solution filtrée. L'acide chlorphénylsulfureux qu'on obtient en décomposant le sel de plomb par l'acide sulfurique se présente sous forme d'un épais sirop acide, qui se prend en longs cristaux soyeux, solubles dans l'alcool et dans l'eau, insolubles dans la benzine et l'éther. Les sels de cet acide sont tous difficilement solubles dans l'alcool.

II. *Acide phénylène-disulfureux* $C^6H^4\left\{\begin{matrix}HSO^3\\HSO^3\end{matrix}\right.$. — Cet acide peut se préparer industriellement par la méthode de M. W. Eglé, qui consiste à faire passer un courant de benzine en vapeur dans de l'acide sulfurique ordinaire chauffé à 240 degrés.

Il distille pendant la réaction une certaine quantité de benzine qu'on fait passer dans une opération suivante; lorsque l'acide sulfurique n'absorbe plus de benzine, on verse le produit de la réaction dans une grande quantité d'eau, on sature l'excès d'acide par de la chaux ou de la baryte, on filtre et on évapore. Le phénylène-disulfite de chaux est traité en solution aqueuse par du carbonate de soude, on filtre et on obtient par évaporation de la liqueur filtrée le phénylène-disulfite de soude qui peut être employé tel quel pour la fabrication de la résorcine.

La fusion du phénylène-disulfite de soude avec la soude caustique et l'extraction de la résorcine du produit de fusion se font dans les mêmes conditions que pour les autres composés.

Quoique la résorcine appartienne à la série méta, on voit, d'après les divers modes de préparation, qu'elle peut se produire avec des composés appartenant aux deux autres modifica-

tions, ortho et para; ceci provient de ce qu'il se manifeste pendant la fusion avec la soude un échange atomique intra-moléculaire qui permet aux composés d'une série de passer dans une autre série.

Propriétés de la résorcine.

La résorcine se présente sous la forme de cristaux rhombiques, fusibles à 104 degrés; elle distille à 272 degrés. Lorsqu'elle est pure, elle est complétement blanche et inodore: le plus souvent elle est accompagnée d'une matière étrangère qui la brunit et lui communique une odeur désagréable. Elle est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, peu soluble dans la benzine et le chloroforme; elle cristallise de sa solution dans le chloroforme en aiguilles blanches, complétement inodores. Les solutions donnent avec le perchlorure de fer une coloration violette qui passe rapidement au brun sale, lorsque la résorcine est impure, mais qui persiste lorsqu'elle est pure.

Lorsqu'on dissout la résorcine dans de l'acide sulfurique contenant des traces d'acide nitreux, il se forme au bout de peu de temps une magnfique coloration bleue qui passe au brun rouge par addition d'eau; mais la réaction la plus caractéristique de la résorcine est celle qui donne lieu à la formation de la fluorescéine.

Pour reconnaître la résorcine, il suffit de fondre la substance qu'on suppose en contenir avec une petite quantité d'acide phtalique anhydre et de reprendre le produit de la réaction par une solution alcaline.

Dans le cas où il y a de la résorcine, le produit de fusion se dissout dans les alcalis avec une couleur jaune douée d'une fluorescence verte très-prononcée; il suffit de traces de résorcine pour obtenir cette réaction.

Au contact de l'air, la résorcine ou ses solutions prennent une coloration légèrement rouge.

La résorcine se combine directement à l'ammoniaque, à l'acide sulfurique, aux sulfates de chaux, de baryte, etc., de même qu'au sulfate de quinine; elle fournit avec le chlore, le brome, l'acide azotique, l'acide azoteux, etc., un grand nombre de composés et donne des éthers par la substitution de 1 ou des 2 atomes d'hydrogène des hydroxyles par des radicaux acides ou alcooliques.

Parmi les dérivés de la résorcine, outre les dérivés obtenus par M. Bæyer, les combinaisons signalées par M. Weselsky et qui prennent naissance par l'action de l'acide azoteux sur la résorcine en solution dans l'éther, sont particulièrement intéressantes, car ce sont des matières colorantes qui peuvent rivaliser avec les couleurs d'aniline. Jusqu'à présent, cependant, l'industrie n'a pas réussi à en tirer parti; mais il est probable qu'elles pourront être bientôt utilisées, grâce aux progrès que fait actuellement la fabrication industrielle de la résorcine.

Ces matières colorantes présentent, de même que la fluorescéine, produit intermédiaire entre la résorcine et l'éosine, des phénomènes de fluorescence très-remarquables.

MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE LA RÉSORCINE

Par M. Louis Durand,

De la maison L. Durand et Huguenin, matières colorantes artificielles. Bâle (Suisse).

Depuis quinze années déjà, l'industrie des matières colorantes livre au commerce les dérivés colorés de l'acide phénique, qui, sous le nom de *coralline jaune*, *aurine*, etc., sont, dans la teinture et l'impression, d'un emploi généralisé par la beauté des nuances obtenues.

A l'heure qu'il est, un autre phénol, la résorcine, vient réclamer à l'acide phénique le droit de produire des matières colorantes plus belles et plus solides, et que la consommation connaît sous le nom d'*éosine*, *primerose*, etc.

Ces nouvelles matières colorantes et les nouveaux travaux chimiques qui ont servi à leur obtention sont les précurseurs de nouvelles applications, par lesquelles on obtiendra évi-

demment la production artificielle de toutes les matières colorantes végétales extraites des bois de teinture.

Désirant donner à cet article toute la simplicité nécessaire pour qu'il soit à la portée de tous, nous nous abstiendrons donc de toutes démonstrations théoriques.

Nous décrirons les procédés de fabrication des nouvelles matières colorantes aussi clairement que possible.

Les deux matières premières organiques qui servent à cette fabrication sont la benzine et la naphtaline, que nous donne la distillation de la houille.

La benzine sert à la production de la résorcine et la naphtaline donne l'acide phtalique; la réaction de ces deux corps donne la fluorescéine, matière colorante jaune, qui est la matière génératrice des couleurs rouges; mais n'anticipons pas, et commençons par préparer la résorcine.

PRÉPARATION DE LA RÉSORCINE

La benzine est attaquée vigoureusement par l'acide sulfurique, afin de produire le remplacement de 2 équivalents d'hydrogène par 2 équivalents d'acide sulfurique; à cet effet, l'on fait arriver la benzine en vapeur dans quatre fois son poids d'acide sulfurique chauffé à 240° centigrades.

L'échange désiré se fait et l'on obtient le produit en dissolution dans l'excès d'acide sulfurique.

Alors le produit de cette réaction est versé dans une quantité d'eau de dix fois son volume environ, puis l'on sature par la chaux; il se forme alors du sulfate de chaux qui se précipite, et il reste dans l'eau le bisulfobenzylate de chaux.

La dissolution de ce sel est traitée par une solution de cristaux de soude jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipités; il se forme alors du carbonate de chaux et du bisulfobenzylate de soude; l'on évapore à sec les eaux, après les avoir filtrées, et l'on a le bisulfobenzylate blanc à l'état sec et farineux.

La deuxième opération est la transformation du sel précédent en résorcine; pour arriver à ce résultat, il faut enlever à ce sel ses 2 équivalents d'acide sulfurique et les remplacer par 2 équivalents d'hydroxyle.

Pour obtenir ce résultat, il faut traiter le sel à 250° centigrades par cinq fois son poids de soude caustique anhydre. L'opération se fait dans des marmites en fonte munies d'agitateurs mécaniques et chauffées par un bain d'huile; la réaction dure de vingt-quatre à trente-six heures, et des analyses successives indiquent le moment auquel il faut s'arrêter, car une action trop prolongée détruit la résorcine formée et engendre une masse de composés complexes qui n'ont aucune valeur.

Le produit est alors coulé sur des plaques en fonte refroidie et après l'avoir cassé en petits morceaux pour faciliter sa solution dans l'eau, l'on fait arriver par filets de l'acide sulfurique jusqu'à saturation complète du liquide alcalin.

Ces eaux sont mises au repos et au refroidissement, afin de leur faire abondonner par la cristallisation le plus de sulfate de soude possible.

La résorcine reste dans les eaux-mères de la cristallisation.

La solubilité de la résorcine étant très-grande dans l'eau, il faut l'extraire par un issolvant plus énergique encore, et ce dissolvant est l'éther sulfurique.

Les eaux-mères sont donc agitées avec l'éther qui vient surnager à la surface en entraînant la résorcine. L'éther chargé de résorcine est distillé, et dans l'alambic se trouve le produit qui ne tarde pas, par le refroidissement, à se prendre en une bouillie épaisse et cristallisée.

La manipulation de grandes quantités d'éther, nécessaires à une fabrication d'une certaine importance, présente de grandes difficultés par les risques d'incendies que l'emploi d'un dissolvant aussi inflammable multiplie dans les usines de couleurs, déjà si fertiles en accidents de cette sorte.

Voici donc la résorcine obtenue : mettons-là de côté un instant et préparons l'acide phtalique.

PRÉPARATION DE L'ACIDE PHTALIQUE

La naphtaline est attaquée par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique; il se forme plusieurs chlorures de naphtaline que l'on sépare en les traitant à chaud par le pétrole, qui ne dissout que le chlorure susceptible de donner par l'oxydation l'acide phtalique.

Par le refroidissement, le pétrole abandonne les cristaux de chlorure de naphtaline que l'on recueille et que l'on lave avec des essences légères de pétrole qui dissolvent le pétrole dont les cristaux sont imprégnés, et l'on traite ces cristaux par l'acide nitrique jusqu'à entière transformation en acide phtalique. Par des cristallisations successives, l'on arrive à purifier l'acide phtalique que l'on sèche et que l'on fond ensuite au bain d'huile pour lui enlever toute son eau, même celle de constitution, car la réaction de la résorcine doit se faire avec l'acide phtalique anhydre.

PRÉPARATION DE LA FLUORESCÉINE

Comme nous l'avons dit plus haut, la fluorescéine est la matière colorante qui engendre la matière rouge appelée *éosine*.

Voici la fabrication de ce produit :

L'on chauffe à 195-200 degrés un mélange de résorcine et d'acide phtalique anhydre dans la proportion de :

Résorcine.....	2 parties.
Phtalique anhydre.....	1 —

Lorsque le mélange est devenu très-épais, la réaction est terminée.

Le produit brut de cette réaction est lavé à l'eau bouillante pour éliminer certains produits qui se forment et qui sont solubles à l'eau.

La fluorescéine, étant insoluble, est recueillie sur un filtre et mise sécher.

La fluorescéine, comme matière colorante, n'a aucune affinité, soit pour les matières végétales, soit pour les matières animales; elle ne teint la soie, ni en présence des acides, ni en présence des alcalis; elle forme des laques avec les sels métalliques, et la plus belle est celle obtenue avec les sels de plomb.

La fluorescéine est soluble en toute proportion dans les alcalis; quelques gouttes d'une solution alcaline colorent des quantités d'eau considérables et donnent le plus grand effet de dichroïsme connu; par transparence, la liqueur est jaune et elle est verte par réflexion.

Ce pouvoir dichroïque est tellement fort que 1 kilogramme de fluorescéine, dissous dans le carbonate de potasse, produit l'effet, d'une façon très-visible, sur 45,000,000 de litres d'eau.

Cette intéressante matière, si belle et si pleine de promesses, est restée longtemps comme une simple curiosité de laboratoire, lorsque l'on découvrit le produit bromé de la fluorescéine, qui est une superbe matière rouge et qui reçut le nom gracieux d'*éosine*.

L'éosine commerciale est un sel de potasse parfaitement soluble dans l'eau en toute proportion. Son emploi commence à se généraliser. Sur coton, le meilleur fixatif est le plomb.

Le tissu est imprimé avec une solution gommée d'éosine, vaporisé, puis passé dans un bain d'acétate de plomb.

Ce procédé donne des teintes plus violettes que la fixation par l'albumine; l'on peut en juger par les échantillons ci-joints. (Voir à la fin du numéro la planche d'échantillons.)

En teinture sur la soie, l'éosine soluble à l'eau ne donne pas des résultats très-satisfaisants; les teintes foncées laissent la couleur se détacher par le frottement et indiquent qu'une certaine quantité de la matière colorante n'est retenue que mécaniquement par la soie.

Les teintes obtenues sont belles, mais moins nourries que celles données par la primerose, qui est une modification de l'éosine soluble à l'eau, aussi connue sous le nom d'*éosine à l'alcool*.

Sur laine, l'éosine donne le ton de la cochenille, mais ce produit est encore d'un prix trop élevé pour lutter contre les ponceaux de cochenille; cependant il peut être employé dans les coupures, et, dans ces conditions, il peut rendre des services, car les ponceaux de cochenille ne se coupent pas ou perdent leur beauté en se dégradant.

La laine se teint à 60° centigrades, en ajoutant au bain 5 pour 100 d'alun de la laine à teindre.

L'éosine est encore employée dans la fabrication des encres rouges; ainsi une solution de 15 grammes par litre d'éosine soluble à l'eau, et un peu de sucre ou de gomme Sénégal, donnent une encre rouge bien plus belle que celle obtenue par le carmin de cochenille et qui copie très-bien.

PRIMEROSE

Ce produit a une particularité qu'il est bon de signaler pour en faciliter l'emploi. Il est presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool absolu, qu'il colore légèrement en jaune rouge, mais il devient très-soluble dans un mélange d'eau et d'alcool.

Les meilleures proportions sont :

1 kilogramme	primerose.....	}	Chauffés au bain-marie.
12 —	alcool,.....		
5 —	eau.....		
500 grammes	carbonate de soude.		

TEINTURE DE LA SOIE

Ce produit se fixe sur soie et donne des teintes beaucoup plus belles que l'éosine; la teinte est plus violette, plus nourrie.

Pour bien utiliser ce produit, il faut le teindre sur un bain embourbé par du savon de dégommage et acidifié par l'acide acétique, aller au bouillon progressivement, laver, mettre sécher sur un avivage à acides organiques. Ces teintures sont très-solides à la lumière et laissent derrière elles comme beauté et solidité les rouges obtenus par la safranine et le safranum.

SUR L'EMPLOI DES SULFURES ALCALINS DANS LE TRAVAIL DES PEAUX

Par M. A. Gélis.

Lettre à M. le docteur Quesneville.

Dans un des derniers numéros (mai 1876, p. 450) de votre *Moniteur scientifique*, vous avez publié un Mémoire de M. Guillaume Eitner, de Vienne, qui présente comme nouveaux des résultats qui ne sont que la reproduction de procédés employés depuis longtemps en France. Dans cette publication, on attribue à des auteurs allemands des perfectionnements qui sont tous dus à des chimistes français. Je pense donc que, lorsque vous aurez examiné la notice que je vous adresse, vous vous empresserez, en la publiant, de rectifier ces erreurs et de rendre à chacun ce qui lui est dû.

L'emploi des sulfures alcalins et notamment du sulfure de sodium, pour le dépilage des peaux, est une application toute française et dans laquelle l'Allemagne n'a rien à revendiquer; elle n'est, du reste, nouvelle ni en théorie ni en pratique, car elle est connue en France depuis trente-sept ans, et ma maison de produits chimiques, qui vend au commerce et aux mégissiers toutes les substances qui peuvent enlever le poil et la laine sur les peaux, leur livre pour cet usage depuis plus de dix ans des quantités notables de sulfure de sodium.

Les sulfures alcalins que M. Eitner croit avoir employés le premier dans la mégisserie ont été recommandés pour la première fois par deux chimistes français, MM. Félix Boudet et Domminge, dans un brevet pris le 17 août 1838; l'application de ces produits au dépilage est spécifiée plus particulièrement dans un certificat d'addition daté du 14 novembre de la même année, signé par M. Boudet seul.

Jusque là on n'avait employé pour cet usage que la chaux et la pâte dite *chimie* ou *rusma*, qui se prépare avec la chaux et l'orpin (sulfure rouge d'arsenic).

Dans leur brevet, MM. F. Boudet et Domminge réclament la propriété exclusive de procédés propres à opérer le dépilage des peaux au moyen *des foies de soufre et des divers sulfures de sodium, de potassium, de calcium et de baryum, et des sulfhydrates de soude, potasse, chaux, baryte, mélangés ou non à la soude ou à la chaux.*

Voici quelques citations que j'emprunte textuellement au brevet :

« ..... On emploie depuis longtemps une bouillie formée de chaux, d'orpin et d'eau, pour ébourrer les peaux de mouton et surtout les peaux sèches, sans mouiller la laine ni la salir avec la chaux. On applique cette composition sur la chair, et, au bout de cinq à six heures, on peut détacher la toison avec une grande facilité. J'ai essayé de substituer à l'orpin du *monosulfure de sodium* et j'ai parfaitement réussi. 8 à 10 grammes de ce sulfure supposé sec, dissous dans l'eau et délayé avec 250 grammes de chaux, étendus sur une peau de mouton sèche (côté chair), la mettent au bout de quatre heures environ, même en hiver, en état d'être ébourrée beaucoup plus facilement qu'une peau semblable traitée simultanément par l'orpin. La toison peut être enlevée d'une seule pièce, et, chose remarquable, la peau plongée dans l'eau, après cette opération, revient parfaitement et se gonfle presque comme une peau fraîche, tandis que celle qui est ébourrée à l'orpin reste dure et sèche.....

« Voulant reconnaître si l'action du sulfure de sodium employé comme dépilatoire, soit à la place de l'orpin, comme dans l'opération précédente, soit pour le traitement que j'ai indiqué plus haut (gonflement), devait être attribuée à la soude dégagée du sulfure par la chaux ou au sulfure de calcium qui se forme nécessairement, j'ai pris deux peaux de mouton sèches, j'ai étendu sur l'une une bouillie formée de carbonate de soude : 48 grammes, et de chaux : 250 grammes ; sur l'autre, de la chaux et du sulfure de sodium dans les mêmes proportions que précédemment ; cette dernière s'est ébourrée avec une très-grande facilité, tandis que la laine est restée fortement adhérente à la seconde, même après trente-six heures de contact.....

« On conçoit que ce mode d'ébourrage *sur la chair* peut, en cas de besoin, s'appliquer aussi bien à des peaux fraîches qu'à des peaux sèches, soit de moutons, soit d'autres animaux ; j'ai fait l'expérience avec succès sur une peau de veau..... »

Ces procédés furent exploités en grand, en 1838 et 1839, dans un établissement appartenant aux inventeurs, rue Censier, n° 27, sous la direction de mon ami Manzini, alors mon collègue des hôpitaux et aujourd'hui directeur de l'École de pharmacie de Modène, et j'ai eu l'avantage de les voir fonctionner à cette époque dans cet établissement.

Le brevet de MM. F. Boudet et Domminge comprenait tout un système nouveau de tannage ; il ne réussit pas complétement au début, et bien que tous les éléments qui le constituaient aient été utilisés depuis, on fut obligé de l'abandonner pour des raisons que je ne pourrais préciser. Le procédé de dépilage fut donc oublié pendant quelque temps, comme l'ensemble du procédé dont il faisait partie.

M. F. Boudet, qui en comprenait toute l'importance, fit cependant tout ce qu'il put pour le répandre.

Il le rappela en 1850, dans une Note qu'il lut à l'Académie de médecine et qu'il publia ensuite dans le *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XVIII, p. 119.

Il insista sur l'emploi du sulfure de sodium dans le travail des peaux en s'appuyant sur des motifs nouveaux et tirés d'un autre ordre d'idées. Dans sa première publication, il ne s'était occupé que du côté industriel de la question. Cette fois, il l'examina au point de vue de la salubrité et de l'hygiène.

« Rien, dit-il, ne serait plus facile que de substituer dans la mégisserie le sulfure de sodium au sulfure d'arsenic. La dépense ne serait pas augmentée, et, soit au point de vue de l'hygiène des ouvriers qui exploitent, pulvérisent et appliquent l'orpin, soit au point de vue de la sécurité publique, intéressée à la proscription des substances qui peuvent servir à l'empoisonnement, il y aurait à cette substitution des avantages considérables. »

Voici la formule qu'il proposait pour les dépilatoires de toilette :

Sulfure de sodium ou hydrosulfate de soude cristallisé.	3 grammes.
Chaux en poudre	10 —
Amidon	10 —

et il ajoutait que, dans les ateliers des mégissiers, le sulfure de sodium pouvait être employé à l'état de dissolution, sans aucune addition.

Non content d'avoir saisi de cette question le corps médical, il la présenta de nouveau, quelque temps après, devant le Conseil d'hygiène et de salubrité de Paris, dont il est un des membres les plus éminents, et, dans le Rapport décennal rédigé en 1861 par M. Trébuchet, secrétaire du Conseil, et publié par les soins de l'administration, on lit à la page 336 : « Que les inconvénients signalés sont assez graves pour motiver une enquête sur la question de savoir s'il n'y aurait pas lieu d'interdire aux mégissiers l'emploi de l'orpiment..... et que le sulfure de sodium peut remplacer le sulfure d'arsenic dans les opérations de la mégisserie. »

Dans mon opinion, ces craintes étaient exagérées et l'emploi de l'orpin ne présente pas tous les dangers que l'on suppose ; d'un autre côté, il paraît offrir quelques avantages au point de vue de la qualité des produits ; mais la délibération prise par le Conseil de salubrité n'en établit pas moins que les propriétés des sulfures alcalins, comme dépilatoires, étaient parfaitement reconnues alors.

Malgré les efforts de M. Boudet, rien n'indiqua d'abord que ses conseils eussent été entendus. Son procédé resta ignoré pendant quelque temps encore du plus grand nombre des mégissiers ; mais, un peu plus tard, vers 1862, les plus intelligents s'en préoccupèrent, quelques demandes de sulfhydrate de soude furent faites par eux, et comme je m'occupe de la fabrication d'un grand nombre de produits du soufre et que je vendais depuis longtemps déjà le sulfhydrate de soude au commerce, on s'adressa naturellement à moi pour les exécuter. Je mis d'autant plus d'empressement à le faire que j'étais au courant de la question.

Mais, en même temps, la foule des inventeurs à la suite commença également à se remuer. De nombreux brevets furent pris et de divers côtés on proposa aux industriels des procédés qui avaient tous la prétention d'être nouveaux.

Quelques-uns de ces tard-venus se contentèrent de copier tout simplement M. F. Boudet et firent breveter séparément chacune des substances qu'il avait fait breveter en bloc. D'autres, tout en employant les mêmes produits et sans rien créer d'important, ajoutèrent au procédé des détails opératoires qui rendirent son emploi tout à fait pratique.

Parmi ces brevets, j'en citerai quelques-uns par ordre de dates :

1° 1861, n° 48,118, 19 janvier. — Emploi du sulfure de calcium hydraté ou sulfhydrate de chaux. (Brevet Bénard.)

2° 1862, n° 56,094, 28 octobre. — Emploi d'un foie de soufre sodique ou polysulfure de sodium, impur, obtenu par voie humide au moyen des matières suivantes :

Carbonate de soude	7 kilogrammes.
Soufre	7 —
Chaux éteinte	70 —
Eau	18 litres.

(Brevet Glazer.)

3° 1866, n° 71,767, 9 juin. — Emploi du sulfure de sodium cristallisé ou sulfhydrate de soude (Brevet Frayssé).

4° 1867, n° 76,642. — Emploi de la soude caustique obtenue par le carbonate de soude et la chaux vive (Brevet Erba).

5° 1867, n° 77,002, 2 juillet. — Emploi de la chaux et autres matières de mêmes propriétés (*sic*). (Brevet Michel).

6° 1867, n° 77,764, 11 septembre. — Emploi du sulfhydrate de soude cristallisé (Brevet Clérin).

Tous ces brevets sont aujourd'hui dans le domaine public; mais, au moment où ils parurent, ils inquiétèrent les mégissiers, qui auraient désiré essayer le nouveau procédé, mais qui redoutaient les procès. D'un autre côté, incertains sur la valeur des recettes que l'on présentait, ils ne savaient avec qui traiter.

Nul mieux que moi ne connaissait le mal fondé des affirmations de ces prétendus inventeurs, mais ma parole ne suffisait pas pour rassurer les fabricants. Je savais fort bien que dans cette question tout avait été fait par M. Boudet, mais je n'ignorais pas non plus combien les procès en contrefaçon présentent de chances aléatoires pour celui qui se fait le champion du domaine public et les pertes de temps et d'argent qu'ils peuvent causer à ceux qui ne craignent pas de les affronter.

Je pris donc le parti de m'entendre avec l'un des brevetés que j'ai cités plus haut, M. Frayssé, dont le brevet était le plus ancien des brevets en vigueur, puisqu'il était du 9 juin 1866, et en m'appuyant sur le traité que je passai avec lui, je m'engageai, par acte, à garantir tous ceux qui m'achèteraient le sulfhydrate de soude destiné au dépilage des peaux, contre toutes les chances de poursuite.

Ce traité dura cinq ans et, grâce à lui, l'application de M. Boudet a pu être essayée avec sécurité par tout le monde, sur une échelle importante.

Depuis 1866, je n'ai pas cessé un seul instant de m'occuper de sa vulgarisation; j'ai envoyé en Angleterre un voyageur que j'avais mis au courant des manipulations, pour faire connaître ce procédé à nos voisins; j'ai expédié des produits, non-seulement dans toutes les parties de la France, mais aussi en Angleterre, en Belgique, en Allemagne et en Amérique. J'ai distribué des prospectus en abondance dans lesquels j'indiquais la manière d'employer ces sulfures alcalins et les avantages qu'ils présentaient. Aussi, depuis cette époque, leur emploi dans la mégisserie a progressé chaque année. Toutefois ce progrès ne s'est réalisé qu'avec lenteur, car les résultats ont été parfois discutés et il y a eu des moments d'arrêt. On peut assurer aujourd'hui que les temps difficiles sont passés, puisque les étrangers commencent à nous copier.

Dans tout cela, mon rôle a été celui d'un vulgarisateur intéressé et je ne réclame pas autre chose, mais ce que je veux établir, c'est que je fais depuis dix ou douze ans, en faveur de l'application des procédés de M. Boudet, une propagande que les Allemands n'ont commencée, de leur propre aveu, que depuis 1873. J'ai toujours livré mes produits sous les dénominations qu'ils portent dans la science, et, en cela, j'ai peut-être été moins habile que le fabricant étranger cité par M. Eitner, de Vienne, qui a trouvé plus profitable de les baptiser de son propre nom.

Quant à M. Eitner, il n'a rien fait de plus dans la question que tous les mégissiers qui ont suivi mes indications et employé mes produits. Il a appliqué des procédés connus, et les développements contenus dans son Mémoire ne diffèrent pas notablement des instructions que ma maison distribue à tous ses clients; il a pris des informations un peu partout et la plupart du temps à mes correspondants. Pour ne citer qu'un nom, le tanneur belge dont il parle, M. Louis Matern, d'Anvers, est venu nous visiter plusieurs fois à notre fabrique; il a appris à se servir de nos produits chez un de nos acheteurs, M. V. Royanez, rue de la Glacière, à Paris, et il est parti pour l'Allemagne, muni de nombreux renseignements, qu'il lui a été facile de recueillir, car nous ne les refusons à personne.

En somme, le Mémoire de M. Eitner ne nous apprend rien que nous ne sachions déjà depuis longtemps; le gros de l'application étant connu, il pouvait encore intéresser par l'originalité des détails, mais les choses inédites y font complétement défaut. On peut même se demander, après l'avoir lu, si son auteur est parfaitement fixé sur la nature des produits qu'il recommande et sur les propriétés qui les caractérisent. Une partie importante de sa publication semble viser le monosulfure de sodium cristallisé ou sulfhydrate de soude, et lorsque, plus loin, il conseille aux mégissiers qui voudraient faire des expériences, de préparer eux-mêmes leur produit; il leur indique un procédé, renouvelé du brevet Glazer, qui ne peut donner que des mélanges de polysulfures de sodium et d'hyposulfite de soude sans traces de monosulfure.

Il faudrait pourtant préciser, car tous les composés sulfurés ne sont pas des dépilatoires,

et, parmi ceux qui dépilent, c'est une question de plus ou de moins. Je sais bien que dans le dépilage on a dit que c'est l'alcali et le soufre qui agissent, mais encore faut-il examiner quel est l'état de combinaison de ces deux matières. Les hyposulfites, et bien d'autres composés du soufre, sont sans action sur les bulbes des poils. Les polysulfures, M. Boudet l'a dit depuis longtemps, peuvent jusqu'à un certain point être employés comme dépilants, mais ils sont loin d'avoir l'énergie des monosulfures, et ce serait une erreur de dire que l'on peut indifféremment se servir des uns ou des autres au même degré aréométrique.

Pour chaque produit il faut indiquer des conditions particulières d'emploi, et quelques-unes de ces conditions sont encore à chercher.

Au lieu de s'en tenir à paraphraser les travaux de M. Boudet, il eût donc été préférable de s'engager dans cette voie où il y avait encore à glaner. C'est par l'étude des détails et des causes d'insuccès que l'on arrivera à répondre aux objections qui ont été faites aux procédés par les sulfures alcalins; car, malgré tous les avantages qu'ils présentent, ils trouvent encore des contradicteurs.

L'action du monosulfure de sodium est quelquefois trop violente, et plusieurs mégissiers, pour n'avoir pas su la régler, ont été obligés de revenir à l'orpin, qui, suivant eux, n'altérerait jamais les peaux.

L'orpin traité par la chaux n'agit même pas exactement comme le monosulfure de calcium. On a dit depuis longtemps, et M. Eitner le répète, que dans le dépilage par l'orpin c'est le sulfure de calcium qui agit, d'où il résulterait que l'on pourrait toujours remplacer la préparation d'arsenic par du sulfure de calcium préparé par un procédé quelconque. Eh bien! c'est encore une erreur. Dans la réaction de la chaux sur le sulfure d'arsenic, il se forme bien du sulfure de calcium, mais ce sulfure de calcium n'est pas libre, il reste combiné à une partie du sulfure d'arsenic, et c'est du sulfo-arséniate de calcium qui prend naissance et que l'on extrait lorsqu'on traite cette préparation par l'eau.

La réaction est assez complexe, elle est le résultat de deux décompositions successives. Dans la première, il se forme du sulfoarsénite de calcium et de l'arsénite de chaux. Dans la seconde, le sulfoarsénite se transforme en sulfoarséniate de calcium et en un composé noir d'arsenic dans lequel le soufre n'existe qu'en très-petite quantité. Ce composé noir n'a aucun effet utile, mais il rend le lavage des peaux plus difficile, surtout lorsqu'il s'agit de peaux destinées à la ganterie. Le sulfoarséniate de calcium qui se produit a pour formule :

$$S^5As, 3SCa + 3Aqua.$$

C'est ce sulfoarséniate, très-riche en sulfure de calcium, qui agit dans le *Rusma*. Mais ce sulfure alcalin, étant engagé dans une combinaison, n'a plus la causticité d'un monosulfure à l'état libre.

Un manipulateur soigneux arrivera toujours avec le sulfure de sodium à des résultats semblables à ceux que fournit l'orpin, mais c'est en surveillant attentivement ses dosages et surtout en n'employant pas de produits mélangés ou de composition douteuse.

On a reproché aussi au procédé de M. Boudet de rendre plus facile la fermentation des peaux. Cela n'est pas rigoureusement exact, les sulfures alcalins n'activent en rien la putréfaction, mais ils ne l'empêchent pas. Les préparations arsenicales, au contraire, ont des propriétés antiseptiques et arrêtent même une putréfaction commencée, elles peuvent ainsi préserver les peaux de certaines taches et piqûres qui, lorsqu'elles se produisent, diminuent beaucoup la valeur des produits.

Ces différentes considérations m'avaient engagé à recommander, il y a cinq ans, l'emploi des sulfoarséniates, et notamment du sulfoarséniate de soude, comme dépilatoire. J'activais dans certains cas son action par l'addition de quantités variables et calculées de sulfhydrate de soude libre. Ces mélanges pourront rendre des services aux mégissiers, surtout à ceux qui ont à traiter des peaux fines et d'un grand prix, celles, par exemple, qui sont destinées à la fabrication des gants. Dans toutes les expériences que j'ai faites, j'ai obtenu de bons résultats, et comme on peut employer le sulfoarséniate de soude à l'état de dissolution transparente, il ne laisse dans les peaux aucun produit coloré difficile à enlever.

J'ai demandé pour cette application un brevet d'invention, le 20 février 1869, afin d'empê-

cher quelqu'autre de le prendre et de confisquer mon idée à son profit exclusif, mais je n'ai atteint mon but que très-imparfaitement; mon brevet n'en a pas moins été imité, avec peu de bonheur du reste, en juin 1870, par M. Clérin, et plus tard, en mai 1875, par M. de Montoizon. Après avoir reçu quelques modifications, qui ne changent rien au fond, mon idée a servi de base à de nouveaux brevets qui ont été pris par ces messieurs en France, en Angleterre et en Belgique.

Mais ce n'est pas de cela qu'il s'agit ici.

Tout ce que j'ai voulu faire comprendre dans cette Note, c'est, comme je l'ai dit en commençant, que les Allemands n'ont rien inventé dans la question du dépilage, ils n'ont fait qu'imiter servilement ce que depuis de longues années nous cherchons laborieusement à établir ici. L'application des sulfures alcalins à la mégisserie est née en France, et elle s'y est vulgarisée, grâce à des efforts incessants. Elle tend chaque jour à se généraliser davantage. Les tentatives que l'on fait en ce moment au dehors pour se l'approprier activeront peut-être le mouvement, car, chez nous, beaucoup de personnes ont une certaine tendance à n'accepter les innovations que lorsqu'elles leur sont apportées de loin. Que n'en est-il des découvertes comme des vins de notre pays qui s'améliorent en voyageant.

IMPUISSANCE DES SULFOCARBONATES CONTRE LE PHYLLOXERA

Extrait d'un Rapport lu le 25 avril dernier à la session du Conseil général de Saône-et-Loire (1).

M. Alfred Mathey, vice-président du Conseil général, vient de confirmer magistralement ce que l'on avait déjà constaté bien des fois, l'emploi malheureux des sulfocarbonates pour la destruction du Phylloxera, et la nécessité d'y renoncer d'une manière définitive. Voici le passage du nouveau rapport, qui vise spécialement M. Dumas et son réactif. Déjà dans notre numéro de janvier dernier, page 76, nous avions annoncé l'échec de Mancey, et renvoyé pour en connaître les détails au *Journal d'agriculture pratique* du 2 décembre 1875, page 787.

Messieurs,

A la session du mois d'août 1875, j'ai eu l'honneur, au nom de la Commission du Phylloxera, de vous rendre compte des mesures de défense que nous avions dû prendre contre la brusque invasion du fléau dans notre département et du mode de traitement que nous avions appliqué aux vignes phylloxérées de Mancey.

Je viens vous faire connaître les résultats définitifs de l'opération et vous donner les conclusions de la Commission sur les effets de l'emploi du sulfocarbonate de potassium, officiellement recommandé par le ministère et par l'Académie des sciences.

Nos conclusions, au 18 août dernier, étaient celles-ci : « Après avoir visité avec la plus minutieuse attention, le 10 août, les ceps traités depuis quinze jours, nous n'avons plus trouvé un seul insecte vivant là où ils existaient en abondance avant le traitement. Il est donc certain que le sulfocarbonate tue le Phylloxera. *Mais, de là au succès définitif de l'opération, il y a loin. Il suffira, en effet, de quelques individus échappés à l'action du toxique pour que, avec la prodigieuse rapidité de reproduction dont est doué cet insecte, une nouvelle population vienne reprendre la place de celle que nous avons détruite.* Le temps seul nous l'apprendra. »

Nos tristes prévisions n'ont pas tardé à se réaliser, et il a fallu peu de temps pour faire évanouir l'espoir qu'un succès apparent nous avait fait concevoir. Le 21 octobre 1875, la Commission départementale du Phylloxera procédait à une constatation officielle du résultat du traitement des vignes de Mancey par le sulfocarbonate, et nous avions la douleur de reconnaître que tous les ceps sur lesquels nous avions constaté la disparition de l'insecte le 10 août étaient de nouveau envahis par des légions de Phylloxeras aussi nombreuses qu'avant

(1) Imprimé et distribué par ordre du Conseil général.

l'opération, sans aucune différence entre les ceps qui avaient reçu un seul ou deux traitements.

Ces nouvelles populations provenaient évidemment des quelques individus ou des œufs échappés à l'action du toxique et qui, en deux mois, avaient reconstitué leurs colonies. Cette rapidité de repeuplement ne doit pas surprendre quand on connaît la loi de reproduction du Phylloxera, qui produit tous les huit ou dix jours une génération parfaite de douze à quatorze individus, lesquels, au bout de trois à quatre jours, sont adultes et aptes eux-mêmes à la reproduction; de sorte que, dans l'espace de deux mois, chaque individu épargné s'est reproduit quatre fois, soit le nombre douze élevé à la quatrième puissance, ou 20,736. Ainsi, pour un Phylloxera vivant le 10 août, nous en avons retrouvé 20,736 le 21 octobre.

Afin de compléter les renseignements déjà trop certains que nous devions vous communiquer, nous avons fait une dernière visite des vignes de Mancey le 13 avril dernier. Accompagné de M. le Maire de la commune, nous avons exploré la partie des vignes qui avaient reçu le traitement et, malgré l'extrême difficulté de découvrir l'insecte qui conserve dans cette saison l'immobilité de l'hivernage, nous avons constaté, sur toutes les racines observées, la présence de nombreux Phylloxeras qui, sous l'influence des premières chaleurs, vont recommencer le cours de leur effroyable propagation et de leurs dévastations.

Après de pareilles constatations, le procédé officiel est jugé, et nous devons conclure que, si le sulfocarbonate de potassium tue les Phylloxeras qu'il atteint, il ne les atteint pas suffisamment, et qu'en définitive son effet est nul.

Nous avons fait à Mancey l'application la plus sérieuse et la plus complète du sulfocarbonate qui ait été effectuée en France. Au lieu d'opérer sur quelques ceps soigneusement triés ou dans des flacons de laboratoire, nous avons opéré sur une surface continue de plus de deux hectares et demi de vigne; nous avons, sous la savante direction de M. Rommier, délégué de l'Institut, employé un dosage de sulfocarbonate et un volume d'eau supérieurs à ceux indiqués par M. Dumas lui-même, et l'opération a été pratiquée, pendant les quarante-sept jours qu'elle a duré, avec tout le soin, l'attention et le zèle qui animaient tous ceux qui ont pris part à cette œuvre d'utilité publique.

Les résultats d'une pareille expérience, faite dans de telles conditions, présentent donc une garantie incontestable, et lorsque, après constatation faite par une Commission officielle et par les viticulteurs les plus autorisés, nous venons dire, avec la douloureuse émotion que nous cause cet insuccès : LE SULFOCARBONATE DE POTASSIUM EST IMPUISSANT A DÉTRUIRE LE PHYLLOXERA, il nous semble difficile qu'on puisse contredire sérieusement cette affirmation.

Notre étonnement a donc été grand en entendant un illustre représentant de la science prononcer les paroles suivantes devant une importante réunion d'agriculteurs : « La science a fait son œuvre, c'est à la pratique à la compléter... On saura partout que le Phylloxera peut être détruit, et on a le droit d'ajouter que chacun a dans les mains le moyen de le détruire. »

Si nous ajoutons à ces paroles les instructions récentes de l'Académie des sciences, qui recommandent officiellement l'emploi du sulfocarbonate et qui semblent en garantir l'efficacité, nous ne pouvons que regretter, sans la comprendre, cette insistance dangereuse à patronner un procédé dont l'insuffisance est reconnue et attestée depuis plusieurs mois.

Sur la foi de ces recommandations officielles, des entreprises industrielles se fondent, des usines se créent pour la fabrication du sulfocarbonate, qu'on livrera à prix réduit; comme si, dans l'emploi du sulfocarbonate, ce n'étaient pas l'eau et la main-d'œuvre qui constituent la dépense excessive; au point que, le leur donnât-on gratuitement, la plupart des propriétaires seraient encore dans l'impossibilité d'employer ce procédé qui équivaudrait, le plus souvent, à l'obsorption de la propriété elle-même.

Nous en offrons un frappant exemple. L'expérience de Mancey, qui a duré quarante-sept jours et qui a porté sur une étendue de deux hectares et demi, a coûté en total 8,522 francs, dont 2,838 francs de frais de main-d'œuvre, 3,264 francs pour achat et location de matériel, et 2,420 francs pour prix de 2,200 kilogrammes de sulfocarbonate. La totalité du sulfocarbonate nous a été fournie gratuitement, à titre de subvention, par l'État et par l'Académie des sciences, ce qui réduit la dépense totale à 6,102 francs, et certes, aucun de nous ne voudrait, même dans ces conditions, entreprendre à son compte pareille et si coûteuse opération.

La science, nous le savons, a ses immunités et elle demeure respectable même dans ses illusions et ses erreurs. Mais le respect que nous avons pour elle n'ira jamais jusqu'à nous faire taire une vérité utile, quelque triste et désobligeante qu'elle soit.

Eh bien! la vérité est que le sulfocarbonate de potassium, qui est le dernier effort de la science, est impuissant à détruire le Phylloxera, qui échappe à ses atteintes dans les profondeurs du sol où on s'est obstiné jusqu'ici à le poursuivre, et que son emploi, fût-il même efficace, est interdit à la propriété viticole par la dépense excessive qu'il nécessite.

Nous sommes donc en droit de répondre : Non, la science n'a pas encore fait son œuvre elle n'a fait jusqu'ici qu'une œuvre d'élimination en fournissant à la pratique l'occasion de reconnaître l'impuissance de tous les procédés qu'elle lui a soumis. Mais, malgré ses insuccès, nous lui sommes reconnaissants de ses efforts, et nous attendons l'œuvre de salut.

LES DERNIERS PROGRÈS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. Hofmann.)

Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, 1876, livraisons de janvier, p. 28; février p. 99; mars, p. 228; avril, p. 398; mai, p. 461, et juin, p. 554.

Mortiers et ciments.

Par M. Frédérik Knapp,

Professeur de chimie appliquée à Brunswig.

Lorsqu'une nation prospère, et surtout lorsque sa prospérité s'accroît rapidement, celle-ci a pour conséquence naturelle un grand développement d'activité dans les travaux de construction; les maisons particulières et les édifices publics se multiplient, donnant satisfaction soit à des besoins déjà anciens, soit à d'autres naissant du moment présent.

Cela est vrai pour l'empire allemand depuis déjà un grand nombre d'années, mais cela est vrai pour lui, dans une mesure double, pendant le laps de temps qui s'est écoulé entre les Expositions universelles de Londres et de Vienne. C'est que, dans cet intervalle, deux causes profondes, deux libertés introduites dans la législation, — la liberté industrielle et celle de circulation, — sont venues s'ajouter à toutes celles qui existaient déjà, en donnant lieu à un accroissement des villes dans des proportions inconnues jusqu'alors.

Dans une telle époque d'activité constructive, les matériaux de construction attirent plus d'attention, on cherche à les mieux connaître, à les mieux étudier. Sous ce rapport, en général, la période que termine l'Exposition de Vienne est extrêmement féconde, et elle ne l'est pas moins au point de vue spécial des matériaux de construction qui vont nous occuper : les mortiers et ciments aériens et hydrauliques. De nouveaux produits ont été découverts, étudiés et utilisés; de nouvelles méthodes, ont été inventées et d'autres perfectionnées; une vive émulation a régné dans l'étude des principes de préparation et d'application; un échange des plus actifs était entretenu entre l'expérience et la théorie, entre les données de la pratique et l'investigation scientifique. Tout le domaine de la question a été fertilisé par ces heureux efforts, et de nombreux progrès sont à consigner.

Ciment de Portland.

La fabrication industrielle du ciment de Portland, introduite en Allemagne en 1852, par M. Hermann Bleibtreu, y a acquis depuis cette époque une extension considérable qui s'agrandit encore chaque jour par l'établissement de nouvelles fabriques.

Voici l'énumération des principaux établissements actuellement connus :

Le lieu le plus important de la fabrication du ciment de Portland, c'est Stettin. La fabrique la plus ancienne est celle qui y fut fondée par Bleibtreu et le consul Gutike; après celles-ci

sont venues la fabrique de Quistorp, sur l'île Misdroy, et la fabrique *l'Étoile*, toute récente, de Töpfer et Granitz. Les autres établissements sont, en allant du nord au sud :

La fabrique de ciment de Portland de Cammin-Gristow, en Poméranie ; celle de Silhem frères et Palhude en Sleswig-Holstein, celle de O.-F. Alsen et fils à Itzehoe, près Hambourg ; J.-E. Vitter, à Emden ; Heyn frères, à Lunebourg ; la Compagnie métallurgique de Bonn (H. Bleibtreu) ; la fabrique Elsner et C^ie^, à Tarnowitz (Haute-Silésie), et celle de Hirchsberg ; celles de Vorwohle, à Brunswig ; Boeking et Dietsch, à Malstadt, près Sarbruck ; Dickerhoff et fils, à Biberich, sur le Rhin ; Kraft et Saulich, à Perlmoos, dans le Tyrol.

Parmi les marnes calcaires qu'on rencontre en si grande abondance au pied des Alpes orientales, certaines espèces renferment la chaux et l'argile dans des proportions qui se trouvent exactement celles qui sont nécessaires pour former du ciment de Portland. C'est le cas des marnes de Perlmoos, dans le Tyrol. Un dépôt, que n'épuiseront pas quatre siècles, y est exploité pour la fabrication de ciment de Portland, par A. Saulich (1), propriétaire d'un brevet pour un four particulier destiné à la calcination du minerai.

M. Feichtinger (2), par l'analyse de la marne et du ciment qu'elle fournit, leur a trouvé la composition centésimale suivante :

MARNE

Éléments solubles dans l'acide chlorhydrique.

Carbonate de chaux	70.64	
Carbonate de magnésie	1.02	
Oxyde de fer	2.58	78.23
Alumine	2.86	
Sulfate de chaux	0.34	
Eau et matière organique	0.79	

Éléments insolubles dans l'acide chlorhydrique.

Silice	15.92	
Alumine	3.08	
Oxyde de fer	1.40	21.77
Potasse	0.55	
Soude	0.82	
		100.00

CIMENT

Chaux	57.18
Sulfate de magnésie	1.32
Alumine	9.20
Oxyde de fer	5.12
Potasse	0.58
Soude	0.70
Silice	23.36
Acide carbonique	1.90
Acide sulfurique	0.64
	100.00

La marne argileuse est remarquable par sa richesse en alcalis, qui, dans la partie insoluble dans l'acide chlorhydrique, s'élèveraient à 2.5 pour 100 de potassium et 3.8 pour 100 de sodium, en tout 6.30 pour 100 d'alcalis, tandis que la fameuse terre de Medway n'en contient que 4.0 pour 100. Quant à la composition du mortier, elle est très-rapprochée de celle du meilleur ciment de Portland artificiel, de celui de Bonn, par exemple.

Certains calcaires fortement bitumineux, comme le sont fréquemment ceux d'Allemagne et de France, peuvent être calcinés sans autres combustibles dans des meules ouvertes. Tout

(1) Bæyer. *Gewerbeblatt*, 1865, p. 274.

(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. LXXIV, p. 433.

leur bitume est détruit par le feu, il se dégage peu ou point d'acide carbonique, et la masse calcinée peut être facilement pulvérisée dans un manége.

Là où cette sorte de calcaires se trouve à proximité de gisements d'ardoise, M. Fruhling (1) recommande de soumettre ensemble les deux matières, mêlées en proportions convenables, à une telle calcination préparatoire sans combustible; par cette cuisson, la chaux et l'ardoise peuvent être mélangées intimement par voie sèche; la masse ne retient point de fragments calcaires et fournit un beau ciment.

Le même M. Fruhling (1) appelle l'attention des praticiens sur les schistes calcaires en plaques que l'on rencontre près des Vosges, dans la partie montagneuse de la Hesse; dans la région plate du Hanovre, au nord de la forêt hercinienne (Harzwald), entre cette forêt et celle de Gœttingue, et dans beaucoup d'autres localités. Ces calcaires tabulaires se rapprochent beaucoup, au point de vue chimique, des marnes calcaires récentes, bien qu'ils en diffèrent par leurs propriétés physiques. Sans mélange d'aucune autre substance, ils fournissent, par une calcination poussée jusqu'à la fusion, un produit anguleux, lourd, difficilement pulvérisable, et d'une teinte grise agréable, qui constitue un bon ciment de Portland.

Dans la contrée nommée en dernier lieu parmi celles que nous venons d'énumérer, l'ingénieur Prussing a tout récemment découvert des gisements de calcaires et d'argile qui sont d'excellente qualité pour faire du ciment de Portland; les carrières sont situées dans *le Hilsse*, à Vorwohle, non loin de Holzinden. Les calcaires renferment 8 pour 100 d'éléments insolubles (silice et alumine). L'analyse des argiles a donné, pour deux sortes d'entre elles, la composition suivante :

	I	II
Silice	52.60	51.37
Alumine	22.64	19.82
Oxyde de fer	8.38	12.36
Chaux	0.49	0.50
Magnésie	0.12	0.11
Potasse + Soude	1.95	2.61
Eau	12.60	11.79
Acide carbonique	.....	0.52

Une troisième sorte de ces argiles contient 3.5 pour 100 d'alcalis. La qualité et l'abondance très-considérable de ces matériaux réunis tous deux sur le même point, et à proximité d'un chemin de fer, ont donné lieu à la création, pour leur exploitation, d'une fabrique avec un capital de 300,000 thalers.

Les matières pouvant servir à la confection du ciment ordinaire, et même du ciment de Portland, sont plus nombreuses qu'on ne l'admettait jusqu'à présent; c'est ce que prouvent le grand nombre d'entreprises du genre de celle dont nous venons de parler; celles-ci sont dues aussi en partie à un certain nombre de recherches pour elles.

Parmi ces recherches, nous noterons celle qui a été faite par C.-A. Balling (3) sur certains malacolithes qu'il a reconnus être propres à la fabrication des ciments. L'un de ces minerais (c'était un *diabase* des carrières Augustines de Drkolnov (Autriche), mélangé avec 1.5 poids de chaux anhydre, donna par la calcination un ciment qui avait une teinte assez foncée par suite de la grande quantité de fer que contient le minerai (plus de 16 pour 100 du diabase); ce ciment durcissait lentement sans dégagement de chaleur.

D'après Balling, le trachyte et le phonolithe peuvent également servir comme matière à ciment.

Dans l'analyse d'un ciment de Portland de la Compagnie métallurgique de Bonn, G. Feichtinger (4) a trouvé dans 100 parties :

---

(1) *Notizblatt für Fabrication von Ziegeln*, etc., 1870, p. 180.
(2) *Idem*, p. 107.
(3) *Œsterreich Zeitschrift*, 1871, t. XIX, p. 274.
(4) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXIV, p. 434.

Chaux	57.18
Magnésie	1.32
Alumine	9.20
Oxyde de fer	5.12
Potasse	0.58
Soude	0.70
Silice	23.36
Acide carbonique	1.90
Acide sulfurique	0.64
	100.00

Cette composition diffère à peine de celle du ciment de Portland anglais.

La fabrique de l'île de Wollin, près Misdroy, qui procède d'après la méthode Bleibtreu, emploie de la craie qui se trouve en gisements près de l'établissement même, et de l'argile provenant des environs de Stettin. Grüneberg a décrit l'opération (1).

La craie est mise dans des bassins circulaires dans lesquels arrive un courant d'eau; un appareil agitateur la transforme en une bouillie; celle-ci se rend à travers un tamis dans des canaux débourbeurs de 30 centimètres de longueur où elle abandonne le sable qu'elle renferme, et par lesquels elle parvient dans un réservoir où elle se dépose; la formation du dépôt dure, selon les circonstances, de dix jours à quatre semaines.

L'argile, de son côté, est portée dans des desséchoirs, et, lorsqu'elle a acquis un état de siccité suffisant, on la réduit en poudre fine.

On mêle ensemble la bouillie de craie et la farine d'argile dans la proportion environ de 2 volumes : 1 volume, on fait passer le mélange à travers un *coupeur d'argile* et on le forme en briques que l'on fait sécher pendant quatre semaines pour les soumettre ensuite à la cuisson.

A cet effet, on dispose les briques en couches dans un four cylindrique (ayant 50 pieds de hauteur sur 10 pieds de diamètre), et on y joint du combustible (du coke et un peu de bois pour allumer le feu). On régularise le feu au moyen d'ouvertures pratiquées près de la sole, destinées à établir le triage nécessaire, et au moyen d'un écran mobile à l'orifice supérieur du four. La cuisson dure trois jours, le refroidissement huit jours. Il ne reste plus qu'à réduire en petits fragments le ciment, ce que l'on effectue en le faisant passer d'abord entre des cylindres cannelés ou dans des caisses à briser, puis dans des moulins à meules françaises; de ceux-ci le ciment moulu tombe directement dans des tonneaux dans lesquels il est expédié. Dans la fabrique en question la production s'est accrue rapidement; de 40 tonnes par jour elle s'est élevée à 80 tonnes (de 4 quintaux), occupant 200 ouvriers.

Le ciment, dit *de Médine*, qui est fabriqué à Londres par Francis frères et Pott, renferme moins de silice et de chaux que le ciment de Portland, mais il est plus riche que lui en alumine, en oxyde de fer et en magnésie; il est inférieur au Portland ordinaire pour la solidité, mais il paraît offrir une plus grande résistance à l'eau de mer; cette propriété a été constatée (2) par Heeren.

Les calcaires dolomitiques, c'est-à-dire contenant des quantités notables de magnésie, peuvent aussi, dans certaines circonstances, être employés avec avantage à la production du ciment de Portland; c'est ce que L. Erdmenger (3) a démontré pour la pierre minière. Trois couches de ce minerai se succédant immédiatement l'une à l'autre, mais légèrement différentes entre elles, ont donné à l'analyse la composition suivante :

	I	II	III
Carbonates de chaux et de magnésie	86.5	93.0	96.3
Oxyde de fer et alumine	5.0	1.2	1.8
Silice et corps insolubles dans les acides	7.5	5.0	2.6

Et 31 à 33 pour 100 de magnésie.

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXVI, p. 405, et t. CLXXVII, p. 78.

(2) Heeren. *Mittheilungen des hannov. Gewebervereins*, 1869, p. 254.

(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCIX, p. 286.

Comme matière de mélange on emploie une argile composée de :

Silice et insolubles	55.4
Alumine et oxyde de fer	34.5
Eau	9.5

Le ciment obtenu avec ces deux matériaux, par la calcination à une haute température, d'après les règles ordinaires, était composé comme suit :

	I	II	III
Chaux	52.4	49.0	47.5
Magnésie	20.6	27.2	30.1
Alumine et oxyde de fer	10.9	7.1	8.8
Silice et matière insoluble	16.7	16.5	13.4

Délayés dans la moitié de leur poids d'eau, les ciments s'échauffaient à peine, leur température ne s'élevait que de 1 à 1.5° centigrades ; ils avaient pour densité 2.9 à 3.2, et se comportaient comme de bons ciments de Portland.

Des essais ont été faits en grand nombre avec des mélanges en proportions différentes, et dont celles que nous venons d'indiquer ont paru les plus convenables. Ces diverses expériences ont montré à Erdmenger que le meilleur rapport entre les acides (parmi lesquels il range aussi l'alumine et l'oxyde de fer) et la chaux est celui de 1 : 2. Mais, dans cette proportion, il ne faut considérer que la chaux seule, sans tenir compte de la magnésie ; celle-ci, d'après Erdmenger, se trouverait dans le ciment à l'état libre, et n'y jouerait d'autre rôle que celui d'un élément neutre.

Un mélange de ciment de Portland et de chaux ordinaire possède des propriétés hydrauliques, lors même que la chaux en forme la partie prédominante ; c'est là un fait qui a déjà été signalé souvent et de l'application duquel on peut tirer grand profit au point de vue des frais de construction ; il s'agit seulement de savoir jusqu'à quelle limite on peut pousser le mélange sans nuire à la qualité du mortier.

De Wartha (1) a trouvé que le ciment de Portland anglais peut supporter jusqu'à 10 pour 100 de chaux calcinée. Il ne dit pas si la chaux doit être ajoutée à l'état caustique ou à l'état hydraté. Mais, Manger, dans son livre que nous citons plus loin, prévient contre l'emploi de la chaux anhydre, et recommande le lait de chaux qu'il considère comme la meilleure forme sous laquelle la chaux doit être mélangée au ciment.

Un progrès considérable dans la fabrication du ciment de Portland a été réalisé par l'introduction des fours circulaires ; car, dans la calcination, qui exige une température élevée et constante, l'économie du combustible est de la première importance. Ce sont les fours système Hofmann-Licht, dont l'usage est actuellement le plus répandu. Ils ne conviennent, bien entendu, que pour une fabrication sur une grande échelle et assurée d'un écoulement continu.

Chaux hydrauliques.

Les chaux hydrauliques proprement dites, c'est-à-dire celles qui ont pour type le ciment romain, jouissent encore en Allemagne d'une importance considérable, malgré la concurrence croissante que leur fait le ciment de Portland. Elles doivent cette prépondérance à l'abondance et à la bonne qualité des calcaires. Comme tels il faut considérer un grand nombre de calcaires de sédiment, les calcaires bitumineux du Jura et du Keuper, signalés par M. Fruhling (2) pour leur calcination à peu de frais, en raison de leur richesse en matières organiques, et enfin les marnes des Alpes et celles de Hongrie. Ces dernières ont été examinées au point de vue de leur composition chimique par de Wartha (3), à qui on doit de les mieux connaître ainsi que les environs de Labatlan (comté de Komorn en Hongrie) où elles se trouvent. Voici la composition fournie par l'analyse :

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCII, p. 527.
(2) *Notizblatt für Ziegel fabrikation*, 1870, p. 180.
(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCII, p. 527.

BRUT

Carbonate de chaux	51.04
Carbonate de magnésie	3.61
Carbonate de fer	1.94
Carbonate de manganèse	0.52
Eau de constitution	1.52
Solubles dans les acides	58.63
Insolubles	41.37
	100,00

CALCINÉ

Silice	30.76
Alumine	7.59
Oxyde de fer	5.50
Oxyde de manganèse	2.39
Chaux	39.06
Magnésie	2.40
Potasse et soude	1.88
Solubles	89.58
Insolubles	10.30
	99.88

L'élément insoluble dans les acides étendus est dans une proportion insolite qui, même pour du ciment de Portland, serait trop élevée. Cette anomalie a donné lieu à des essais avec des additions de calcaire ordinaire. On obtient de très-bons résultats avec une addition de 15 pour 100 (le calcaire était calciné et contenait 98.7 pour 100 CaO). On a pu faire varier cette proportion dans les limites de 5 à 20 pour 100, ce qui fournit un moyen commode de modifier, selon les besoins, la nature du mortier.

On ajoute le calcaire au commencement de l'opération, et on le calcine ensemble avec la marne. — Avec une chaux moins pure (94.7 pour 100 CaO) le ciment était de mauvaise qualité.

Des expériences analogues ont été faites avec les marnes calcaires du Tyrol. Elles ont pour auteur M. de Kripp (1) et pour objet les marnes des mines houillères de Haering (Tyrol); le dépôt de ces marnes, très-abondant, repose sur une couche de calcaire bitumineux; il se compose de trois couches différentes, dont la moyenne fournit de la chaux hydraulique. L'analyse a donné les résultats suivants :

	COUCHE		
	INFÉRIEURE	MOYENNE	SUPÉRIEURE
Carbonate de chaux	74.53	66.20	57.85
Carbonate de magnésie	3.63	4.44	5.44
Silice	12.81	18.15	22.11
Alumine	3.71	4.73	7.20
Oxyde de fer	1.76	2.22	3.32
Chaux	0.42	0.39	0.60
Magnésie	0.21	0.17	0.32
Potasse	0.59	0.95	1.18
Soude		0.27	
Eau et matière organique	2.13	1.87	2.04
	99.79	99.39	100.06
Soluble dans l'acide chlorhydrique étendu	82.42	77.34	71.34
Insoluble — — —	17.58	22.66	28.66

(1) *Œsterr. Zeitschrift für Berg und Hüttenwesen*, 1865, nos 40 et 41.

Pour en mieux connaître les diverses manières de se comporter, on calcina chaque marne à trois températures différentes. A la moins élevée, l'acide carbonique était incomplétement chassé; à la moyenne, il l'était en totalité, et à la plus haute, les bords des fragments étaient fendus. La marne qui occupe la partie moyenne du dépôt a été trouvée la meilleure; calcinée à une moyenne température, elle fournissait une chaux hydraulique qui durcissait fortement en quelques minutes, avec un faible dégagement de chaleur, et qui ne le cédait en rien à la chaux de Portland. Faiblement calcinée, elle ne développait pas de chaleur par le durcissement, mais celui-ci s'opérait très-lentement. Exposée au feu le plus intense, cette chaux se comportait dans les premiers moments comme dans le cas précédent, mais elle acquérait sous l'eau une dureté extrême et se délitait au bout de quelques jours, au contact de l'air.

Les calcaires examinés par Fruhling (1) donnèrent, par la calcination à une température inférieure, un produit semblable au ciment de Vassy, qui, délayé avec de l'eau, devient liant et suffisamment dur; mais cette dureté n'existe qu'à la surface, tandis que l'intérieur reste sans consistance.

Mortier de trass.

La fabrication du ciment de Portland et des chaux hydrauliques avec des pierres naturelles a diminué, dans une certaine mesure, l'importance du ciment de trass. Mais pour certaines localités favorablement situées, ce ciment a encore conservé toute sa valeur, et sous certains rapports il en a même acquis une plus grande. C'est que depuis quelque temps on a reconnu utile de mélanger le ciment de Portland avec de la poudre de trass. Cette addition fait revenir le ciment moins cher, sans en altérer sensiblement la qualité.

Les connaissances que l'on possédait sur ce minerai se sont, d'après G. Feichtinger (2), étendues dans deux directions différentes. On a étudié notamment le trass de l'île de Santorine qui constitue la matière de construction la plus importante des travaux hydrauliques de Triest, Vienne et Venise. De l'autre côté l'examen a porté sur les nombreuses variétés de trass de la localité connue sous le nom de « Géant », près de Nordlingue, en Bavière, qui fait partie du paysage rendu célèbre par les récits de M. Meyer.

La terre de Santorine ne forme pas de gelée siliceuse avec l'acide chlorhydrique, mais elle renferme des quantités considérables de silice pouvant être extraite par une lessive de potasse étendue; cette silice, d'après Feichtinger, formerait environ les 20.3 pour 100, c'est-à-dire près du tiers de la silice totale du minerai. Il y existe, en outre, des silicates que l'acide chlorhydrique peut décomposer sans formation de gelée, et qui renferment 5,1 pour 100 de silice.

La valeur de la terre de Santorine repose uniquement sur la silice amorphe qui entre dans sa constitution, car, si l'on en extrait cette dernière, elle perd la propriété de durcir avec la chaux. Pendant le durcissement, la chaux ajoutée se combine chimiquement avec l'eau; l'expérience étant faite avec de l'eau de chaux, 13 pour 100 de chaux se combinent avec 9 pour 100 d'eau.

Le mode d'action de la silice amorphe dépend essentiellement de la quantité d'eau qu'elle renferme. Déshydratée artificiellement par la chaleur, elle met des mois entiers pour durcir avec la chaux; de plus, dans une expérience faite avec un lait de chaux, elle ne fixa que 6 pour 100 de chaux, au lieu de 13 pour 100.

Heider avait déjà fait cette importante expérience, qui a été confirmée aussi par Feichtinger, à savoir, que par le délayage dans l'eau, la terre de santorine se décompose en trois éléments : l'un est constitué par sa partie active, l'autre est de la pierre ponce qui surnage, et le troisième du gros sable obsidien coloré en noir (ou bien aussi en rouge et en jaune). L'élément actif formait environ les $^3/_5$ de la totalité; les deux autres éléments, $^1/_5$ environ chacun; ces derniers peuvent, d'après Feichtinger, être considérés comme la dose de sable contenue dans la santorine naturelle.

(1) *Notizblatt*, 1870, p. 107.

(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCVII, p. 146.

Dans la préparation de mortier avec cette terre, il est bon d'ajouter de la chaux d'après la proportion de l'élément actif qui est plus ou moins variable.

Le trass du Géant renferme très-peu de silice séparable par la lessive de potasse; au contraire, les silicates pouvant être éloignés par l'acide chlorhydrique y sont plus abondants que dans la santorine; comme cette dernière, le trass ne forme pas non plus de gelée de silice dans cette extraction. En mélange avec la chaux, il durcit lentement sous l'eau, mais la dureté qu'il acquiert au bout de quelque temps égale celle des meilleures chaux hydrauliques. Les propriétés hydrauliques du trass ne sont pas sensiblement diminuées lorsqu'on en extrait la silice soluble; ce qui prouve qu'elles dépendent principalement de la présence des silicates décomposables.

M. Vohl a fait l'analyse d'un trass provenant de la carrière de Herfeld (1), située sur la route de Plaidt à Kruft. Le minerai fut préalablement affranchi de ses éléments de fer magnétique, de sphène et de schiste argileux. Dans ce qui resta, l'analyse donna 0.62 pour 100 d'éléments solubles dans l'eau (formé en majeure partie par du chlorure de magnésium, potassium et sodium); 45.59 pour 100 d'éléments solubles dans l'acide chlorhydrique (*a*) et 53.79 pour 100 insolubles dans cet acide (*b*).

	(*a*)	(*b*)
Silice	11.29	89.09
Alumine	35.14	4.21
Oxyde de fer	6.58	0.80
Oxyde de manganèse	1.28	....
Chaux	2.73	....
Magnésie	1.77	0.93
Potasse	7.72	1.21
Soude	5.41	2.36
Acide phosphorique	0.11	....
Eau	27.74	....
	99.77	98.60

Le silex, la calcédoine, etc., en raison de la silice soluble qu'ils renferment, forment directement avec la chaux des mortiers hydrauliques. Mais ce fait, dont l'observation fut d'un grand intérêt pour la science, est sans portée pour la pratique. Ces matériaux, d'une dureté extrême, ne peuvent être divisés, et d'ailleurs leur mode d'action n'est pas sûr. Certains silex fixent bien la chaux, tandis que d'autres la fixent mal; tous perdent cette propriété par la dessiccation.

D'après Fruhling (2), les silex qui, après une calcination modérée se pulvérisent facilement, peuvent encore, après la dessication, fournir de bonnes *pouzzolanes*. Le mortier fait avec ce silex fournirait un crépi d'une blancheur éclatante qui serait d'un excellent effet pour la décoration des murs et les ornements.

Beaucoup de scories de hauts fourneaux sont directement décomposables par l'acide chlorhydrique et jouissent de propriétés de pouzzolanes; ce fait est connu depuis longtemps. Cependant ces matériaux, malgré leur abondance et leur bas prix, n'ont jamais eu d'importance dans la pratique. Cela tient à leur action peu énergique. D'après J. Hue (3), leur pouvoir s'accroîtrait notablement, si on les décompose préalablement dans 2 parties d'acide chlorhydrique étendu (de la moitié d'eau) et que l'on lave la gelée siliceuse jusqu'à la débarrasser de tous les chlorures métalliques; on sèche ensuite et l'on réduit en poudre.

C'est la transformation des scories en silice soluble par un procédé qui n'est ni commode ni économique. Nous en dirons autant d'un autre procédé proposé par A. Warner (4), qui veut mélanger les scories réduites en poudre avec de l'acide phosphorique, avec des phosphates de chaux ou de l'acide borique.

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXIII, p. 301.
(2) *Notizblatt für Ziegelfabrik*, 1870, p. 116.
(3) *Vierteljahreschr. für tech. Chemie*, 1869, p. 302.
(4) *Génie industr.*, 1870, p. 272.

En terminant ces indications sur les mortiers siliceux, ce nous est un plaisir autant qu'un devoir de mentionner la publication récente, sur ce sujet, d'un ouvrage d'une grande valeur. Nous voulons parler du livre du docteur W. Michaëlis, sur les mortiers hydrauliques. Dans cet excellent travail, l'auteur trace d'abord, avec d'abondants détails, l'histoire des mortiers et de leurs théories; il expose ensuite leurs diverses méthodes de fabrication, enfin les derniers chapitres de l'ouvrage sont consacrés aux défauts et à l'essayage des ciments et à leur mode d'emploi. En raison de la grande compétence de l'auteur, dans la théorie et dans la pratique du sujet, cet ouvrage a déjà exercé une influence marquée sur la fabrication des mortiers.

Ciments magnésiens.

La nature hydraulique de la magnésie a été annoncée dès 1826 par Macleod, elle fut confirmée plus tard par Vicat, mais elle ne fixa pas l'attention. Ce ne fut que lorsqu'en 1866, Deville eut également l'occasion de la constater (1), qu'elle excita un intérêt général.

Deville avait observé (2) que la magnésie calcinée, en morceaux, exposée pendant longtemps à un courant d'eau, se transformait en un corps translucide, ayant l'aspect de l'albâtre et rayant le marbre; ce corps est composé d'hydrate et de carbonate de magnésie, et correspond par sa composition à la brucite.

Des expériences nombreuses furent faites dans ce sens, et il en est résulté ce principe, que la magnésie doit être préparée au moyen du chlorure de magnésium, et à une température atteignant tout au plus le rouge; une calcination à une température plus élevée diminue les qualités hydrauliques de la magnésie.

Deville a obtenu une sorte de marbre artificiel par le mélange de la magnésie avec du carbonate de chaux. Ce fait est d'accord avec les propriétés des dolomites. Celles-ci, calcinées à une température convenable, durcissent très-bien; la température doit être suffisante pour chasser l'acide carbonique du carbonate magnésien, mais elle ne doit pas attaquer le carbonate de chaux. Si ce dernier a aussi été calciné, le durcissement n'a pas lieu.

Depuis la publication de la découverte de Deville, le ciment magnésien, bien qu'il soit maigre et qu'il lie mal le sable, est préparé dans la pratique, dans plusieurs localités; citons comme exemple Anglesea, où se trouvent des carrières de carbonate magnésien et calcaire.

Dans divers échantillons de ces carbonates, Crace-Calvert a trouvé :

	a	*b*	*c*
Carbonate de magnésie	61.15	55.23	15.86
Carbonate de chaux	21.41	33.99	72.23

ainsi que des quantités notables de silicates. Ces pierres doivent être calcinées avec beaucoup de soin; la température ne doit pas être poussée au-delà du rouge.

Des résultats très-satisfaisants ont également été obtenus avec les calcaires magnésiens de l'Amérique; on s'était fondé, pour leur emploi comme matière à ciment, sur ce que l'analyse faite par Hauenschild avait constaté leur analogie avec les calcaires des montagnes Mortes, en Autriche (3).

Dans les environs d'Iéna, se trouve en grande abondance un calcaire magnésien composé, d'après Reichardt (4), de 50 pour 100 de carbonate de chaux, et de 27 pour 100 de sulfate de magnésie carbonaté; il renferme, en outre, divers autres éléments solubles dans l'acide chlorhydrique étendu, 11 pour 100 de silicates, et du sable.

Une semblable marne dolomitique se trouve aussi près de Heidelberg; elle renferme, d'après Gætschenberger (5) :

(1) *Comptes-rendus*, t. LXI, p. 975.
(2) *Comptes-rendus*, t. LXI, p. 975.
(3) *Wien. Academ. Berichte*, 1871, t. LXI, p. 201.
(4) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CC, p. 219.
(5) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCII, p. 191.

Chaux	44.22	parties.
Magnésie	17.77	—
Oxyde de fer	3.07	—
Alumine	5.75	—
Oxyde de manganèse	2.33	—
Alcalis	4.72	—
Silice	22.14	—
	100.00	parties.

Calcinées au-delà de 400°, température à laquelle le carbonate de magnésie perd seul son acide carbonique, les marnes de Heidelberg donnent un ciment de qualité moyenne, qui ne durcit ni très-vite, ni très-fortement; si la température de la calcination est poussée jusqu'à production de chaux caustique, le ciment est hors d'usage; en élevant au contraire la température jusqu'à la pulvérisation de la masse, on obtient un excellent ciment, mais composé uniquement de silicates.

La magnésie mélangée d'une solution de chlorure de magnésium forme une masse qui durcit très-fortement et qui lie plus de 20 pour 100 de sable; ce fait intéressant a été découvert par Sorel en 1867 (1). Le mélange peut aussi, à l'état liquide, être appliqué, avec un pinceau, sur les maçonneries auxquelles il peut constituer un revêtement d'une grande solidité. Après le durcissement, la masse (que Sorel considère comme un oxychlorure de magnésium) renferme de l'eau avec laquelle elle s'est combinée. La magnésie, pour cette préparation, doit être prise à l'état compact et telle qu'on l'obtient après une calcination à une haute température.

Un ciment fait avec ce mélange, d'après la recette de Sorel, a été analysé par C. Bender (2), après six mois de durcissement à l'air. Il renfermait de l'acide carbonique; sur l'acide sulfurique, il abandonna une portion d'eau à 100°, et une autre portion entre 150 et 180°.

L'eau froide enlève à la masse, après le durcissement, une partie de chlorure de magnésium; l'eau bouillante en extrait ce composé en totalité, de sorte qu'il ne reste que de l'hydrate de magnésie. Tous ces produits, ceux traités par l'eau aussi bien que ceux dont le chlorure n'a pas été séparé, sont durs, très-blancs et susceptibles de poli.

La formule que Bender a donnée au produit primitif, c'est-à-dire à celui qui conserve son chlorure de magnésium, ne saurait être acceptée que comme l'expression d'un mélange particulier dont les proportions s'étaient trouvées telles d'une manière fortuite. Le corps qui reste après le traitement par l'eau bouillante serait un hydrate difficilement décomposable par l'acide carbonique, $2Mg.3H^2O$.

Riemann (3), à Breslau, fabrique un produit analogue à celui dont il vient d'être question; il le forme avec de la *magnésite* de Frankenstein en Silésie, calcinée dans un four à cornues, et du chlorure de magnésium; il joint à ces deux matières de la silice amorphe et d'autres corps analogues, mais qui ne paraissent jouer d'autre rôle que celui du sable dans le mortier. La masse obtenue par Riemann, délayée dans l'eau, aurait la consistance d'une bouillie de farine, qui durcirait graduellement et plus au moins vite, suivant la température à laquelle se font les travaux; sa solidification serait parfaite au bout de six heures. Cette masse, dans la phase de son durcissement, où elle passe par l'état de pâte pouvant être rayée par l'ongle, donne lieu à un dégagement de chaleur très-incommode qui peut atteindre 100 degrés; cet inconvénient surtout est très-grave pour le travail des moulures et des ornements. Sous l'eau, la masse perd de sa dureté; mais elle rachète ce défaut par sa grande élasticité; elle est aussi d'un excellent emploi comme enduit sur plâtre, pierre, bois, etc.

Ciments de plâtre.

En 1854, un ingénieur anglais, nommé H. Y. D. Scott, avait remarqué que la chaux portée à l'incandescence et exposée en même temps à la vapeur de soufre en combustion, acqué-

(1) *Comptes-rendus*, t. LXV, p. 102.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.* Berlin, 1870, p. 932.
(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCV, p. 92.

raît des propriétés hydrauliques. Plus tard, F. Schott (1) démontra que le produit résultant de ce traitement, bien qu'il renfermât, suivant la température de sa préparation, une plus ou moins grande quantité de sulfure de calcium, ne devait ses propriétés hydrauliques qu'à la chaux caustique et au sulfate de chaux réagissant ensemble à une haute température: il fit voir, en effet, que des mélanges très-différents de ces deux corps, contenant 1 à 6 molécules CaO pour 2 molécules CaO.SO4, peuvent produire la matière hydraulique en question, mais seulement après une calcination poussée jusqu'à la fusion (2). L'inventeur lui-même en vint à changer son procédé et à préparer son ciment hydraulique avec de la chaux et du plâtre.

Ce ciment absorbe l'eau lentement et acquiert une dureté considérable qui s'établit avec un faible dégagement de chaleur; mais l'action prolongée de l'eau finit par le ramollir, à cause de la solubilité du plâtre.

Ce premier ciment de Scott ne pouvait avoir une grande valeur pour la pratique, en raison des frais de sa préparation qui étaient hors de proportion avec ses usages. Scott songea alors à une nouvelle modification de son procédé : il ajouta simplement le plâtre, dans la proportion de 2 à 5 pour 100, à la chaux pendant qu'il délaya dans l'eau pour l'éteindre. Ainsi préparé, le ciment de Scott change complétement de nature, sa préparation étant fondée sur un principe tout à fait différent.

La chaux qu'on y emploie doit être un peu lente à s'éteindre; dans ce cas, elle ne s'éteint plus du tout ou ne s'éteint que très-imparfaitement dans l'eau contenant du plâtre, et doit être transformée en une bouillie crémeuse dans des moulins agissant pendant trois ou quatre minutes (3). La bouillie ainsi obtenue jouit de propriétés supérieures; elle lie deux fois plus de sable que la chaux traitée de la manière ordinaire, et acquiert une dûreté et une solidité plus grandes que celles du mortier aérien.

Ce nouveau mortier, connu en Angleterre sous le nom de *selenic mortar*, a excité beaucoup d'intérêt à l'Exposition industrielle de Londres de 1871.

F. Schott (4), qui a fait des recherches sur le mortier sélénitique, a montré que le sulfate de chaux de toute origine, calciné ou non, se prête également bien à la production de ce mortier et a toujours la même action; de plus, des mélanges de chaux et de sulfate pulvérisé contenant depuis 1.5 jusqu'à 75 pour 100 de sulfate, peuvent tous durcir; donc, cette propriété ne dépend pas d'une proportion déterminée de sulfate; enfin, le mortier sélénitique durcit d'abord par voie humide, et, par suite, son durcissement au contact de l'air et de l'acide carbonique s'effectue d'une manière différente que pour les mortiers aériens. Ce n'est qu'après avoir pris un certain degré de solidité au moyen de l'eau que ce mortier finit par acquérir au contact de l'air, en absorbant de l'acide carbonique, toute la dureté dont il est capable. Le plâtre, sur la présence duquel repose le phénomène, n'agit pas chimiquement, son action est purement physique : la solution fournit à la chaux une certaine quantité d'eau qu'elle absorbe.

Mortiers aériens.

MORTIERS FAITS AVEC DU CARBONATE BASIQUE DE CHAUX

Mortiers antiques.

On sait que le durcissement des mortiers aériens est dû à la transformation de l'hydrate de chaux en carbonate, transformation qui ne peut avoir lieu que par l'intermédiaire de l'eau. Il est indispensable, comme l'a démontré M. Wolters (5), que l'eau se trouve à l'état liquide; à l'état de vapeur, elle n'a aucune action. Le même chimiste a constaté, en outre, que la bouillie calcaire ou le mortier n'absorbent presque pas d'acide carbonique tant qu'ils sont à

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCII, p. 52.

(2) Le gypse seul, calciné jusqu'à pulvérisation, est hydraulique. (*Dingler's Polytechnisches Journal* t. CCII, p. 355.)

(3) *The Engineer*, septembre 1872 et décembre 1871.

(4) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCIX, p. 30.

(5) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCVI, p. 343.

l'état frais et humide, mais qu'ils en absorbent énergiquement au moment où le durcissement est près de s'achever et pendant que l'eau n'y existe plus que dans la proportion de 1 pour 100 et au-dessous. De même le mortier frais ne durcit pas dans une solution de carbonate d'ammoniaque, le mortier préalablement desséché y durcit très-bien.

Vers les années 1818 et 1820, on a émis l'idée qu'il existait un carbonate basique de chaux; cette idée fut appuyée en France par Minard et en Allemagne par J. N. de Fuchs. Ce dernier avait observé que la chaux, lorsqu'elle a été incomplétement calcinée ou bien lorsqu'elle a absorbé de l'acide carbonique, a une tendance à contracter des combinaisons basiques. Ces combinaisons, incomplétement saturées ou incomplétement séparées de l'acide carbonique, ne s'éteignent pas dans l'eau, d'après Fuchs, mais elles posséderaient, à un degré plus ou moins prononcé, des propriétés hydrauliques.

Depuis cette époque, on a souvent cherché dans l'industrie à utiliser les propriétés hydrauliques de ce prétendu carbonate basique; c'est ce qu'ont fait les fabriques de ciment de Villeneuve, en France, et de Roche, en Russie. Dans les comptes-rendus de cette dernière fabrique, on admettait même comme principe de la fabrication que le carbonate de chaux basique durcissait exactement comme le plâtre. M. A. R. Schulatschenko (1) en prit occasion pour rechercher expérimentalement l'existence de ce carbonate basique, mais ses expériences n'ont pas donné de résultat précis. Des chaux saturées incomplétement et à divers degrés d'acide carbonique ne se montrèrent en rien différentes des mélanges de carbonates neutres avec l'hydrate de chaux; il en fut de même des chaux incomplétement calcinées. Dans les expériences avec ces chaux seules, aucun échantillon n'était hydraulique.

Mais de ce qu'il n'existe pas de carbonate de chaux basique, il ne s'ensuit point que les ciments que l'on fabrique en se fondant sur son existence soient mauvais; leurs propriétés hydrauliques sont incontestables, seulement elles sont dues à une autre cause. Dans le calcaire qui sert de matière première à la fabrique de Roche, Schula tschenko a trouvé 18 pour 100 d'éléments siliceux et argileux, insolubles dans l'acide chlorhydrique; or, par la calcination, ces éléments communiquent, comme d'ordinaire, des propriétés hydrauliques à la chaux. La calcination incomplète a pour effet d'éliminer l'excès de chaux, et de laisser cette dernière à l'état de carbonate. Et, en effet, la chaux de la fabrique de Roche contenait 19 pour 100 d'acide carbonique. Par une calcination à une basse température, l'élément siliceux ne peut être complétement décomposé (il n'y en avait que 10 pour 100 de décomposé), et naturellement on ne peut obtenir qu'un produit médiocre.

Dans les mortiers antiques, âgés de 1300 à 3000 ans, qui ont été analysés par M. Wallace (2), il a également été impossible de trouver du carbonate de chaux basique. Ces mortiers d'ailleurs étaient d'une constitution très-différente. L'un, qui provenait de la pyramide de Chéops, était composé essentiellement de sulfate de chaux hydraté (81.5 à 82.9 pour 100). Dans d'autres, c'était le carbonate de chaux qui formait l'élément principal et qui communiquait au ciment ses propriétés. Le plus dur et le meilleur de tous ces ciments, qui appartenait aux ruines d'un temple de Larnaca sur l'île de Chypre, renfermait 47 pour 100 de carbonate de chaux; un autre mortier du même endroit, qui avait servi pour joindre les tuyaux en argile d'une conduite d'eau, en renfermait 92 pour 100; un mortier grec de la Phnyx, 82 pour 100; un autre mortier grec, tiré d'un temple de la Pentélique, 87 pour 100 (3).

Les mortiers romains renfermaient moins de carbonate de chaux, mais les proportions y étaient également fort variables. Ainsi, dans un mortier de la Villa Adrien, près de Tivoli, il y en avait 27 pour 100; dans un autre du même endroit, 53 pour 100; le mortier des tombeaux latins, près de Rome, renfermait plus de 32 pour 100 de carbonate de chaux; le mortier d'une mosaïque des bains de Caracalla, environ 43 pour 100. Presque tous contenaient un peu de silice soluble. Dans les mortiers de l'île de Chypre, la matière adjuvante était formée par des cailloux; dans les mortiers romains, par des pouzzolanes. Cependant,

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCV, p. 335.

(2) *Chemical News*, 1865, n° 281.

(3) L'analyse ne distingue pas le carbonate de chaux qui s'est formé de l'hydrate, de celui qui pouvait être introduit dans le mortier à l'état de sable ou avec celui-ci.

dans un mortier romain âgé de 1500 ans, provenant de Burgh, en Angleterre, Spiller (1) a trouvé 25.7 pour 100 de carbonate de chaux, et 54.5 pour 100 de sable.

Disons en terminant, qu'en même temps que se développe l'industrie du mortier, une autre branche industrielle prend un vigoureux essor, c'est celle des pierres artificielles. Les principaux matériaux qu'elle met en œuvre sont : les ciments, la chaux, les scories, le verre soluble, la cendre de houille, la craie, la silice.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

Les principes scientifiques sur lesquels reposent les propriétés et les usages du ciment ont été, pendant la période dont nous nous occupons, l'objet d'une longue et vive discussion. Le point de départ en ont été les opinions émises par les autorités anciennes, notamment par J. N. de Fuchs en 1833, que l'on cherchait, les uns à mettre d'accord avec les nouveaux faits acquis par l'expérience, les autres à refuter ; la discussion prit même la forme de la polémique, qui n'est pas toujours fructueuse.

L'opinion de Fuchs, puisée dans les recherches sur la chaux hydraulique naturelle, alors seule connue, se résume ainsi : Pendant la calcination, la silice passe à l'état soluble. Pendant le délayage avec l'eau, cette silice entre en combinaison chimique avec la chaux, qui jusqu'à ce moment est libre, et avec l'eau ; il se forme un corps semblable à la zéolithe, qui est l'élément fondamental du ciment durci.

Vicat, en France, admettait, au contraire, que le durcissement du ciment est dû, comme pour le plâtre, à une simple absorption d'eau par les combinaisons formées dans le feu.

En 1849, de Pettenkofer étendait la théorie de Fuchs au ciment de Portland, découvert dans l'intervalle ; il considérait la chaux comme étant à l'état libre, malgré la température très-élevée de la calcination. Et comme cette manière de voir était en désaccord avec l'expérience, avec la nature et avec la manière d'être des corps en question, de Pettenkofer eut recours à cette explication que, sous l'action du feu, la chaux est enveloppée dans l'argile par le silicate en fusion, et qu'elle est de nouveau mise à nu par la pulvérisation. Quant au résultat de la combustion du ciment de Portland, il le considère comme la formation, contre la règle, d'un silicate de chaux par voie ignée. A cette occasion, de Pettenkofer exposa la grande influence de la densité du ciment à l'état de poudre, c'est-à-dire la manière de remplir un espace donné, et démontra la supériorité, sous ce rapport, du ciment de Portland. Il trouva, par l'examen de ce ciment, que son état compact si considérable est dû à la structure en écailles et en lamelles de son grain, forme qui fait que ses diverses particules adhèrent plus étroitement entre elles. Cette dernière partie de l'observation de Pettenkofer a plus tard été généralisée par certains chimistes, d'une manière que le microscope n'a nullement confirmée.

Au commencement de la période que nous décrivons, la théorie de Fuchs et de Pettenkofer trouva un défenseur zélé, quoique peu heureux dans le choix des arguments, dans Feichtinger (2). Celui-ci, après quelques concessions faites à l'opinion adverse, formula ainsi la théorie du ciment de Portland : Après la calcination on a un mélange de silice amorphe avec des silicates et beaucoup de chaux libre ; pour opérer le durcissement par l'eau, une triple action chimique entre en jeu. D'abord, il y a fixation d'eau pour tous les éléments, réaction préliminaire (et non simultanée avec la suivante, comme le voulait Fuchs) ; ensuite a lieu la combinaison de la silice avec la chaux, c'est ce qui constitue le durcissement ; finalement, l'hydrate de chaux qui reste encore à l'état libre est transformé en carbonate par l'acide carbonique de l'air. Ce carbonate, dont la formation est limitée presque à la surface, oppose une barrière à l'eau, dans laquelle le Portland est notablement soluble.

A. Winkler (3) partage la manière de voir de Fuchs et de ses successeurs en tant qu'elle concerne le ciment romain et les chaux hydrauliques ; il ne l'admet pas pour le ciment de

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLII, p. 109 et t. CLIV, p. 56.
(2) *Chemical News*, 1868, n° 457.
(3) Bayer, *Gewerbeblatt*, 1858, p. 69.

Portland. Celui-ci étant soluble dans l'alcool absolu chargé d'acide chlorhydrique, A. Winkler en conclut que déjà pendant la calcination des combinaisons de la chaux avec la silice, l'alumine, l'oxyde de fer, prennent naissance. Au contact de l'eau, il y a de nouveau décomposition en silicates plus simples qui absorbent l'eau, et en chaux hydratée qui lentement se transforme en carbonate. Le phénomène du durcissement reste encore à expliquer. L'opposition de ces deux manières de voir donna lieu entre Feichtinger (1) et Winkler (2) à une polémique des plus vives, qui aboutit à ce résultat que chacun des adversaires garda son opinion.

Déjà Winkler, dans sa recherche, fut attentif au rôle que joue l'alumine dans les ciments, et il constata que calcinée seule avec la chaux, elle donne des ciments qui durcissent fortement et d'une manière durable dans l'eau. Le même motif a conduit Heldt (3) à donner du ciment de Portland la théorie suivante : Dans la calcination de la chaux avec de l'argile, il y a, à cause de la température élevée, prédominance de l'affinité de la chaux pour l'alumine; il se forme d'abord, comme résultat principal des décompositions, de l'aluminate de chaux. La silice séparée en même temps de l'argile forme avec l'excès de chaux une combinaison basique. Sous l'influence de l'eau, la combinaison formée par la chaux, l'alumine et l'oxyde de fer, se divise en hydrates d'alumine et d'oxyde de fer, qui restent dans cet état dans le ciment et n'y jouent aucun rôle, et en chaux. Une partie de cette dernière se changera en carbonate, tandis qu'une autre partie, dissoute à l'état d'hydrate, contribuera à la formation d'un silicate de chaux basique qui prendra naissance pendant le durcissement du ciment.

Ce silicate, qui est l'élément principal du phénomène, a pour formule $3\,SiO^2, 5\,CaO + 5\,H^2O$ ou bien $3\,(SiO^2.\,2\,CaO) + 3\,SiO^2, 5\,CaO + 10\,H^2O$. Par l'action prolongée de l'acide carbonique, le silicate basique se décompose peu à peu, comme dans le vieux ciment, en silice libre, en silicate neutre et en carbonate de chaux. La silice libre relie les particules du carbonate en une masse pierreuse (comme cela a lieu dans les mélanges de craie et de verre soluble). La formation du silicate basique ne peut être réalisée que dans « un milieu alcalin, » ce qui explique pourquoi la présence d'alcali favorise et accélère le durcissement du ciment.

En France, Rivot et Chatenay (4) avaient déjà, de leur temps, admis la formation dans le ciment durci, d'un aluminate de chaux hydraté, à côté du silicate. Frémy (5) adopte l'opinion de ses deux devanciers — les autres lui sont inconnus — en y apportant quelques modifications. D'après lui, l'aluminate de chaux est le plus important, mais non l'unique agent du durcissement. Pendant la calcination, il se forme aussi des silicates décomposables par les acides, qui ne peuvent fixer d'eau ni durcir seuls, mais qui peuvent durcir en mélange avec de la chaux, à la manière des pouzzolanes. Cette chaux est fournie par l'aluminate qui se décompose au contact de l'eau, en perdant un équivalent de base.

Dans un mémoire publié trois ans plus tard, Frémy traite les aluminates comme tout à fait secondaires par rapport aux silicates agissant comme pouzzolanes. Il y dit, d'une manière plus nette, que pendant la calcination il se forme des silicates de composition diverse, simples et doubles, mais qui tous ont en commun la propriété de fixer la chaux libre. Mais ce n'est pas sur cette propriété que repose le durcissement du ciment; il est dû à l'hydratation des silicates.

Michaëlis (dans son ouvrage mentionné plus haut), admet avec A. Winkler, une différence entre les ciments de Portland et les chaux hydrauliques. Dans les premiers, la chaux doit être considérée, selon lui, comme étant entièrement à l'état combiné, si la température de la calcination est très-élevée, et comme libre en partie, mais caustique, si la température de calcination est plus basse. Dans les chaux hydrauliques, le durcissement est dû d'abord à la décomposition de la silice et de ses combinaisons formées dans le feu, et ensuite à la composition, en présence de l'eau, de la chaux avec la silice d'un côté et avec l'alumine de l'autre; la

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXIV, p. 437.
(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXV, p. 208, et t. CLXXVI, p. 378.
(3) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 129 et 202.
(4) *Comptes-rendus*, t. LX, p. 993.
(5) *Comptes-rendus*, t. LXVII, p. 1205.

formule probable de la réaction est : $2\,CaO.\,SiO^2 + 4\,H^2O$ et $3\,CaO, Al^2O^3 (Fe^2O^3).\,3\,H^2O$. Au produit final de ces réactions, c'est-à-dire au silicate et à l'aluminate hydratés, se joint ensuite le carbonate de chaux formé par l'excès de chaux et l'acide carbonique de l'air.

Quant au ciment de Portland, il consiste aussi en silicate et aluminate de chaux. Michaëlis rejette l'opinion professée par quelques-uns, que le ciment de Portland renferme une certaine quantité de chaux libre ; si ce ciment abandonne de l'hydrate de chaux dans l'eau, c'est qu'il est décomposable par ce liquide. Il s'appuie en outre sur ce fait, que le ciment de Portland durci dans l'eau, lorsqu'on le soumet de nouveau à la calcination, cède son eau et reprend la propriété de durcir (ce que Feichtinger et Heldt contestaient). Après ces considérations, il lui semble qu'aucune objection ne peut subsister contre l'opinion qui attribue le durcissement du ciment de Portland à une combinaison chimique formée avec l'eau par les composés qui ont pris naissance pendant la calcination. Néanmoins, il n'exclut pas la possibilité de réactions secondaires, comme la décomposition d'aluminates très-basiques en chaux libre et aluminates moins basiques, et la formation de carbonate de chaux au moyen de l'hydrate et en par suite de la décomposition des silicates alcalins et calcaires par l'acide carbonique. La silice mise en liberté, s'il ne reste plus de chaux pour se combiner avec elle, est précipitée et sert à agglutiner les particules du ciment. C'est ce qui expliquerait pourquoi le ciment de Portland durcit davantage à l'air que dans l'eau.

Schulatschenko (1) fait également une distinction entre les chaux hydrauliques et le ciment de Portland. Pour les premières, il considère la théorie de Fuchs comme démontrée, pour le ciment de Portland, il hésite à l'admettre.

Les ciments présentent quelquefois certains phénomènes qui sont très-préjudiciables à leur emploi, et qui jusqu'à présent ont été peu étudiés. Ainsi, pendant qu'il se refroidit, au sortir du four où il vient d'être calciné, souvent le ciment se morcelle spontanément et se change en une farine qui a presque perdu complétement la propriété de durcir. Un autre inconvénient est ce qu'on appelle *la poussée* (le foisonnement) du ciment.

Michaëlis, dans son ouvrage, attribue la pulvérisation spontanée des ciments de Portland aux fausses proportions du mélange de leurs éléments; ce que l'on reconnaît déjà, généralement, à ce que, dans ces cas, la couleur du ciment est jaune foncé au lieu d'être grise. Les mélanges riches en argiles, qui, sur cent équivalents de silice et de sesquioxyde, renferment deux cents équivalents de chaux sont les plus sujets à se pulvériser. La poudre de ces ciments n'est pas formée de grains en forme d'écailles, à la cassure de coquillage; c'est une farine amorphe terreuse et molle, à cassure cristalline.

Le phénomène de la pulvérisation spontanée n'est pas particulier aux ciments, il s'observe aussi dans les scories des hauts fourneaux et les laves; plusieurs raisons (sa dépendance du mélange, l'inefficacité d'un refroidissement lent, etc.) le font attribuer non à une cause physique, mais à une sorte de tension ou de défaut d'équilibre chimique. La chaux, en proportion insuffisante, permet la combinaison de l'oxyde de fer et de l'alumine avec la silice, mais la température de la calcination n'est pas assez élevée pour donner aux composés ainsi formés une stabilité suffisante ; aussi leurs éléments se séparent-ils par le refroidissement. — L'auteur ne cite aucun fait expérimental à l'appui de cette explication.

La *poussée* ou *gonflement* est suivie du fendillement de la masse déjà cohérente, qui peut entièrement tomber en poussière. Michaëlis explique ce phénomène par une augmentation de volume, subie par le ciment après le durcissement. Trois causes concourraient à produire cet accroissement de volume. La principale serait une proportion exagérée de la chaux dans le mélange dont est formé le ciment. Les deux autres causes seraient la présence du sulfate de chaux, et le grain inégal et trop gros de la masse.

Lorsque la chaux hydratée augmente de volume au delà d'une certaine limite, elle cristallise, et c'est par suite de cette cristallisation que la cohésion se trouve détruite dans l'intérieur de la masse. L'existence de grains trop volumineux produirait le fendillement du ciment, parce qu'ils ne subissent l'action de l'eau que longtemps après le reste de la masse

(1) *Chemical News*, 1869, n° 489, p. 190.

formé par une farine très-ténue; leur augmentation de volume ne peut plus alors se faire sans briser le ciment dont une partie est déjà durcie. Le sulfate de chaux nuirait également au ciment par son hydratation tardive.

Pour ce qui est des grains de trop grandes dimensions, il est en effet démontré par l'expérience qu'ils sont peu ou point accessibles à l'action de l'eau.

Les ciments de Portland préparés au moyen de la dolomie semblent tout particulièrement être sujets au *gonflement*. Dans des essais nombreux faits par Erdmenger (1), on obtenait toujours des ciments présentant ce défaut, chaque fois que la quantité de chaux ajoutée dépassait sensiblement deux fois (1.9 à 2.1) celle de l'élément qui, dans le ciment, joue le rôle d'acide (silice, alumine, oxyde de fer). Cependant ces résultats ne sauraient être généralisés, tant que se trouvent remplies d'une manière convenable les autres conditions de la préparation, telles que la température de calcination, la quantité d'eau à ajouter, le mode de manipulation.

Lorsqu'on cherche à résumer les conclusions des recherches si nombreuses qui ont été faites pour éclaircir la nature du ciment et le principe de son durcissement, on se trouve dans l'impossibilité d'en tirer une vérité quelconque, et on a le regret de constater qu'il y a sur ce sujet autant d'opinions que d'auteurs. La diversité des opinions et les résultats contradictoires indiquent ici, comme toujours, une méthode défectueuse et un manque de clarté dans la manière de poser la question. Et, en effet, dans tous les travaux et dans toutes les discussions dont les ciments ont été l'objet, on voit l'absence de distinction entre le phénomène mécanique et le phénomène chimique. Lorsque les particules du ciment acquièrent au contact de l'eau une cohésion pierreuse, il y a là d'abord et avant tout un fait purement mécanique. Pour que cette action mécanique s'accomplisse, une des conditions nécessaires consiste en certaines réactions chimiques, mais le phénomène ne s'accomplit pas nécessairement si ces réactions chimiques ont lieu. Il est incontestable que la pétrification du mortier aérien ordinaire est due à la formation d'un carbonate de chaux, mais la formation de carbonate de chaux n'entraîne pas toujours la pétrification; il ne suffit pas d'observer le fait en lui-même, il faut surtout considérer dans quelles circonstances il se produit. Le durcissement des mortiers est toujours dû à plusieurs causes différentes agissant simultanément; pour étudier le phénomène, la méthode indiquée était donc d'étudier séparément chacune de ces causes. Au lieu de cela, on n'a envisagé les faits qu'au point de vue chimique, et le phénomène mécanique a été considéré comme un effet secondaire résultant des réactions. On est ainsi arrivé à cette conséquence étrange, qu'une action mécanique a été représentée par une équation chimique. D'un autre côté, la fâcheuse habitude de traiter des hypothèses comme des vérités scientifiques démontrées, et de généraliser des principes qui sont vrais seulement pour certains faits particuliers, a été un grand obstacle à la solution de la question.

La difficulté a surtout subsisté pour les ciments composés de silice, d'alumine et de chaux. On ne possède aucun moyen qui permette de reconnaître avec certitude quelle combinaison il se forme pendant la calcination de ces ciments, s'il s'en forme une seule ou plusieurs, si des silicates et des aluminates se produisent simultanément, ou si de la silice se combine avec toutes les bases. Il est impossible de dire d'une manière positive, d'abord si la solidification du ciment est due à une combinaison chimique, et dans ce cas quelle est cette combinaison. Tout ce qu'on a avancé dans ce sens n'est que pure hypothèse. Les seuls faits certains qui établissent la condition du durcissement des ciments siliceux sont ceux-ci : il faut qu'après la calcination ils soient devenus complétement décomposables par un acide; ils doivent fixer de l'eau chimiquement, et céder au liquide une certaine portion de leurs éléments, notamment les alcalis, une petite quantité de chaux, et une quantité encore plus petite de silice. Pour les ciments qui renferment du plâtre et pour ceux de magnésie, le cas est si simple qu'il n'admet aucune disssidence relative à la réaction chimique, car celle-ci consiste uniquement dans la fixation d'eau d'hydratation; il ne se passe aucun autre phénomène.

On voit d'après cela qu'il ne suffirait pas de rechercher par quelle action chimique a lieu la

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCIX, p. 286.

solidification du ciment; la question, au contraire, est de savoir dans quel mode de dépendance mutuelle sont entre eux le phénomène chimique et l'effet mécanique. L'usage, non-seulement des mortiers hydrauliques, mais de tous les mortiers sans exception, repose sur ce que la matière qui les constitue, formée d'abord d'un amas de particules très-ténues et sans cohésion entre elles, se change en une masse solide et résistante. Ce changement s'opère sous l'influence simultanée de deux causes, l'une chimique, l'autre mécanique, agissant dans certaines conditions. Par cette manière de traiter la question, il n'y a plus de différence à faire entre les divers ciments, car la solution doit être générale pour tous. Et même plus, non-seulement la solution de la question, si elle est trouvée, devra expliquer le cas de chaque mortier en particulier, mais on pourra en exiger de fournir la raison pour laquelle, dans certaines circonstances, la même réaction chimique donne lieu à des effets mécaniques différents, pourquoi par exemple elle produit dans la magnésie un durcissement hydraulique, et dans la chaux ordinaire le fendillement et la pulvérisation. Si la question est convenablement posée, elle doit embrasser tous les cas qu'on a considérés, tous les phénomènes qui se sont présentés à l'observation.

Depuis ces dernières années, les recherches sur la nature des ciments ont pris la direction que nous venons d'indiquer. Les études sur les ciments de F. Schott (1) ont été faites dans cet esprit. Cet expérimentateur démontre que, dans le ciment de Portland, des changements notables peuvent être opérés dans la composition chimique, sans qu'il en résulte une altération dans la propriété de durcir. Avec une solution de carbonate d'ammoniaque, par exemple, ce ciment durcit encore mieux qu'avec l'eau; l'échantillon avec lequel a été faite l'expérience contenait cependant 57.6 pour 100 de carbonate de chaux, et 2.1 pour 100 de carbonate de magnésie, les deux sels complétement formés avant le contact avec le liquide; de sorte qu'il a été enlevé au ciment les trois quarts de sa chaux disponible. Du même ciment durci dans le carbonate d'ammoniaque, on a pu extraire dix fois plus de silice soluble (9.18 pour 100) qu'après le durcissement dans l'eau (0.883 pour 100).

Les carbonates alcalins, le chlorure d'ammonium et l'oxalate d'ammoniaque agissent de la même manière.

En procédant par la seule voie de synthèse, Schott est arrivé aux résultats non moins importants que voici (2): Des mélanges de matériaux chimiquement purs, savoir de quartz moulu, d'alumine, d'oxyde de fer et de carbonate de chaux (obtenus respectivement du sulfate d'alumine, du chlorure décomposé par l'ammoniaque, et du chlorure de calcium, traité par le carbonate d'ammoniaque), calcinés au rouge blanc, puis finement pulvérisés et délayés avec de l'eau, ont donné d'excellents ciments qui durcissaient parfaitement. Les proportions des mélanges étaient les suivantes :

	1	2	3	4
Silice	23.8	23.8	23.3	24.3
Alumine	11.4	....	6.5	6.9
Oxyde de fer	....	11.4	4.7	4.8
Chaux	64.8	64.8	65.4	64.1
	100.0	100.0	99.9	100.1

Le ciment numéro 2, absolument exempt d'alumine et formé seulement d'oxyde de fer et de chaux, ne le cédait en rien aux autres. Un échantillon de ce dernier ciment, auquel on avait ajouté 1.2 pour 100 de soude caustique, fournit une masse d'un brun foncé, dont le degré de dureté fut supérieur à celui de tous les ciments qu'on eût observés jusqu'alors.

Les ciments 3 et 4, qui ne diffèrent entre eux que par la proportion de la chaux, lorsqu'on leur ajouta une plus grande quantité de cette dernière (7.7 et 8.0 pour 100), ils tombaient en poussière, mais ils durcissaient de nouveau, si dans cet état on les délayait dans l'eau.

Il résulte de ces expériences que la solidification des ciments ne dépend pas d'une composition déterminée de ces derniers, et que la propriété hydraulique ne saurait être exprimée

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCII, p. 434, et Knapp, dans le même journal, t. CCII, p. 513.
(2) Cette recherche n'a pas été publiée.

par une formule chimique. On peut employer comme ciments tous les mélanges ci-dessus; calcinés aux températures qui peuvent être produites dans la pratique, ils se fusionnent convenablement et se condensent, et au sortir du feu ils ne se pulvérisent pas; tous ces mélanges se combinent avec l'eau chimiquement, ils se fixent lentement et sans dégagement notable de chaleur, à l'égal des ciments de Portland fournis par l'industrie. Mais ce n'est pas le fait de cette combinaison par lui-même qui est important, c'est la manière particulière dont elle a lieu qui communique à ces ciments leurs propriétés. Sous ce rapport, l'observation suivante est très-instructive : on débarrassa du ciment de Portland anglais de sa portion plus grossière, dont les grains ont la grosseur de ceux du sable (la séparation se fit par le débourbage dans de l'esprit de pétrole); on conserva seulement la portion délicate et floconneuse; on y ajouta un grand excès d'eau, et on abandonna le tout au repos pendant huit jours, sauf qu'on agita souvent; la matière se transforma en une bouillie et avait absorbé 14.8 pour 100 d'eau; un gâteau formé avec le même ciment de Portland, et conservé dans l'eau pendant six mois, absorba 20.4 pour 100 d'eau. Mais, même après ce temps, on ne pouvait affirmer que l'absorption d'eau fût terminée, car si l'on réduit en poudre du ciment de Portland complétement durci, et si on le délaye dans l'eau, il lui cède de nouveau une certaine partie de sa masse et le reste absorbe de l'eau et acquiert une certaine dureté; cela tient probablement à ce que la pulvérisation a rendu accessibles à l'eau des particules qui ne l'avaient pas encore été.

Schott a démontré l'influence qu'exercent les dimensions du grain sur le fendillement du ciment de Portland; prise dans le meilleur ciment anglais, la portion qui reste après la séparation de la partie farineuse la plus fine est formée d'un grain du volume de ceux d'un sable de grosseur moyenne. Cette portion, mélangée avec de l'eau, ne durcit pas sensiblement après des mois entiers, mais dès qu'on l'eut réduite en une poudre très-fine, elle acquit la même dureté que le reste du ciment formé par la partie farineuse.

Lorsque les grains sont gros, les points de contact offerts à l'eau ne sont pas suffisamment nombreux. Elle n'agit alors que superficiellement et ne pénètre pas la masse des granules; par une division plus grande, cet inconvénient se trouve considérablement diminué.

A l'observation importante qui précède s'en ajoutent deux autres d'une égale valeur, et qui ont été faites par le même expérimentateur. Celles-ci sont relatives aux ciments formés par des mélanges de plâtre et de chaux. Ces mélanges, que le plâtre soit calciné ou à l'état de gypse naturel, ne sont pas hydrauliques par eux-mêmes; ils ne le deviennent que lorsqu'ils ont été calcinés à une température voisine du rouge blanc; mais la propriété qu'ils acquièrent ainsi n'appartient pas exclusivement à une proportion déterminée de leurs éléments. Elle s'observait, en effet, dans onze mélanges différents dans lesquels les proportions en poids de la chaux variaient de 125 à 5 pour 100 d'alumine; même le plâtre pur, traité de la même manière, était devenu hydraulique quoique à un faible degré. La propriété hydraulique a pour condition essentielle une qualité physique de la matière à ciment, notamment sa fusion sous l'action du feu. Le plâtre est par lui-même susceptible de fusion ignée, mais sa fusibilité devient beaucoup plus grande, lorsqu'il est mélangé avec de la chaux, et elle acquiert un plus haut degré lorsque le mélange est formé de parties équivalentes des deux corps. Les mélanges dont les proportions se rapprochent de cette égalité, et ces mélanges seuls, sont fusibles dans le feu le plus violent; après le défournement, ils présentent un aspect mat et finement grenu. Tous les autres mélanges sont infusibles, mais après leur calcination leur cassure est fortement cristalline.

La fusion a pour conséquence une forte condensation de la masse, et celle-ci entraîne un changement considérable dans la manière dont le ciment se comporte ave l'eau. Réduit en poudre après la calcination, et mélangé avec de l'eau, il ne dégage presque pas de chaleur; il cède au liquide au bout de quelques heures seulement, et acquiert, au bout de quelque temps, surtout si on le maintient humide, une grande dureté, même sans l'influence de l'acide carbonique. Si, au lieu de le maintenir seulement à l'état humide, on plonge le ciment dans l'eau, la solubilité du plâtre et de la chaux prend le dessus, et la surface de la masse durcie passe à l'état de bouillie.

Pendant le durcissement, la matière du ciment fixe de l'eau. La quantité d'eau absorbée

augmente d'abord avec la proportion de la chaux; elle acquiert son maximum lorsque la chaux et le plâtre sont mélangés en quantités équivalentes, et diminue de nouveau sensiblement, de 8 pour 100, lorsque cette proportion est dépassée. La quantité d'eau (32 à 39 pour 100) fixée par les mélanges en proportions équivalentes, et par ceux où la chaux dépasse cette proportion, est supérieure de beaucoup à celle de l'eau d'hydratation que renferment ensemble la chaux et le plâtre dans les circonstances ordinaires (21.1 à 22.8 pour 100). Le plâtre calciné seul, sans mélange de chaux, en durcissant lentement, absorbait toujours moins d'eau que n'en absorbe le gypse naturel anhydre.

Le ciment formé avec de la chaux et du plâtre prend par le délayage des qualités très-différentes suivant la quantité d'eau employée dans cette opération; généralement, il durcit beaucoup mieux si la quantité d'eau est modérée. Mais ce qui influe beaucoup plus sur la qualité du ciment, c'est son état de division. Des échantillons de la même masse, plongés dans l'eau après leur durcissement, se sont comportés de la manière suivante : pulvérisés, mais non à l'état de farine, ils durcissaient à peine, absorbaient 36 pour 100 d'eau, et acquéraient une densité de 2.899, abstraction faite des pores; déterminée en tenant compte des pores, la densité était de 2.089; le degré de dureté que ces échantillons pouvaient encore atteindre dépendait de la quantité d'eau absorbée; broyés à l'état d'un sable de grosseur moyenne, ils durcirent parfaitement, fixèrent 24 pour 100 d'eau, et prirent un poids spécifique de 2.899 (2.089 avec les pores); la quantité de l'eau de délayage n'avait pas d'influence sensible sur leur dureté.

Les échantillons formés de la partie farineuse du ciment, qui, délayés dans beaucoup d'eau, finissent par se ramollir, commencent également par durcir, mais ils perdent ensuite leur dureté et se délitent. Si l'on retire ces échantillons de l'eau avant qu'ils commencent à gonfler, on les trouve aussi fermes que ceux qui sont formés d'un grain plus gros. Mais, dans un cas, l'eau d'hydratation n'était que de 19.5 pour 100.

Il est clair d'après cela que plus la poudre en laquelle la masse était réduite, était fine, plus elle absorbait d'eau. Si elle est à l'état de farine, elle est poreuse, et occupe, à poids égal, deux fois plus d'espace que si elle était à l'état de sable. La grandeur des pores permet à l'eau de pénétrer jusqu'au centre du ciment. La portion déjà durcie est brisée par l'hydrate dont la quantité augmente toujours, si sa formation n'est pas arrêtée à temps par le retrait de l'eau. Lorsqu'au contraire la masse est d'un grain moins fin, tout se maintient en équilibre; l'eau ne pénètre pas jusqu'au centre même des grains, et l'hydrate, qui se trouve en quantité beaucoup plus restreinte, peut occuper les interstices que les grains laissent entre eux. Par un séjour suffisamment prolongé dans l'eau, le ciment formé avec une masse farineuse augmente considérablement de volume; pour le ciment en grains de sable, l'augmentation est beaucoup moindre; de plus, le poids spécifique du ciment, dans le premier cas, n'est pas supérieur à la moyenne du poids spécifique de la masse primitive et de l'eau absorbée; dans le second cas, le poids spécifique est beaucoup plus considérable.

Si l'on verse le ciment formé avec de la masse farineuse dans un espace limité par des parois solides, l'augmentation de volume, et par suite l'absorption d'eau dont elle est la conséquence, se trouve limitée, et l'on peut obtenir ainsi des moulages d'une dureté ordinaire. Dans un échantillon d'un tel ciment, que l'on avait enfermé pendant six semaines dans un anneau de laiton, on trouva 16.6 pour 100 d'eau d'hydratation et une densité de 3.116.

En résumant les considérations qui précèdent, on voit que le durcissement normal des ciments de plâtre dépend de plusieurs conditions, savoir :

1° Il faut qu'il y ait fixation d'eau;

2° Elle doit s'accomplir sans dégagement sensible de chaleur et d'une manière lente; le durcissement dépend ensuite :

3° De la quantité de l'eau d'hydratation;

4° De la quantité d'eau employée pour le délayage de la masse pulvérisée;

5° Du grain de la poudre en laquelle la masse a été réduite;

6° Du temps pendant laquelle l'eau agit sur le ciment;

7° De l'obstacle mécanique qui s'oppose à son augmentation de volume;

8° De la structure plus ou moins compacte de la masse et de son poids spécifique.

Pour que le durcissement normal puisse avoir lieu, il n'est pas nécessaire que la masse absorbe en totalité la quantité d'eau avec laquelle elle est capable de se combiner; cette quantité doit plutôt être subordonnée aux circonstances spéciales dans lesquelles le ciment est employé, et l'important est qu'elle soit exactement celle qui convient à ces circonstances.

Les conditions qu'on vient d'énumérer ne s'appliquent pas seulement aux ciments de plâtre, elles sont générales pour tous les ciments hydrauliques, ainsi que pour celui de Portland. Celui-ci seulement se présente avec des avantages considérables. Ainsi, le ciment de plâtre, par l'absorption de son eau d'hydratation, perd de son poids spécifique (dans le cas le plus favorable la densité descend de 3.3 à 2.9); il en est de même pour le ciment de Portland (la densité diminue de 3.2 à 2.7); mais dans celui-ci la fixation s'opère non-seulement plus lentement, mais aussi en beaucoup moindre quantité, ce qui a pour conséquence que ce ciment a très-peu de tendance à augmenter de volume dans une mesure nuisible à la solidité, tandis que dans le ciment de plâtre, la tendance au gonflement est très-développée.

Pour la chaux ordinaire c'est tout l'opposé. Ses usages reposent précisément sur le gonflement très-considérable qui, chez elle, est un phénomène constant, et par suite considéré comme normal. La cause de ce gonflement est moins la quantité de l'eau d'hydratation que l'énergie avec laquelle celle-ci s'effectue, et qui donne lieu à un dégagement de chaleur intense. Cette chaleur est si considérable d'après Walters' que la portion d'eau que la chaux absorbe toujours en excès lorsqu'on l'éteint de la manière ordinaire, est subitement vaporisée, et la masse, déjà poreuse par elle-même, est transformée en une poussière presque impalpable (1). De là ce boursouflement énorme.

Cependant ce phénomène, bien que constamment observé comme lié au dégagement de chaleur pendant l'hydratation, n'est pas inhérent à la chaux elle-même. Il est le résultat du mode d'opération, et on peut le faire disparaître par une modification convenable de la manière dont l'hydratation s'accomplit.

Si l'on expose un morceau de chaux caustique à un jet de vapeur d'eau, il se transforme en hydrate sans présenter le phénomène de l'hydratation ordinaire, c'est-à-dire qu'il ne se fendille pas, ne gonfle pas, et ne présente aucun changement extérieur. C'est que l'eau étant employée à l'état de vapeur toute formée, au lieu de l'être à l'état liquide, il n'y a plus de raison pour que la masse se fende, et le morceau de chaux conserve sa consistance, sa forme et son aspect.

Si l'on comprime de la chaux caustique en poudre fine dans un tube métallique fermé, mais pourvu de petites ouvertures latérales, et si l'on plonge ce tube dans l'eau, la colonne de chaux caustique se transforme en un bâton d'hydrate de la solidité de la craie, en vertu du simple durcissement hydraulique. L'eau en pénétrant avec lenteur, et la chaleur dissipée aussitôt que produite, empêche complétement le gonflement, et les propriétés hydrauliques de la chaux se font jour, n'étant plus masquées par des phénomènes secondaires.

L'influence décisive du mode d'opération est également très-manifeste dans le mortier aérien ordinaire. Si, au lieu de l'éteindre d'abord, on commence par mélanger la chaux avec le sable, pour ajouter l'eau ensuite, on obtient un mélange qu'aucun maçon ne voudrait accepter pour du mortier. La chaux ne forme pas alors une masse tendre, crémeuse, elle ne s'éteint pas dans le sens ordinaire de ce mot, elle reste *courte*, comme un mélange de sable pur et d'eau. Les particules calcaires isolées par les grains de sable diffusent rapidement la chaleur et ne permettent pas la formation de vapeur d'eau dans l'intérieur.

Les propriétés hydrauliques de la chaux sont d'une grande utilité dans le mortier sélénitique. Au contact de la chaux caustique avec le plâtre en dissolution, il y a précipitation de plâtre sur les particules de la chaux, précipitation analogue à celle par laquelle les couleurs sont fixées sur la fibre textile, le tannin sur les peaux animales, la chaux sur le charbon d'os, dans les solutions de sucre, etc.; elle a lieu par attraction des surfaces (2). Elle exige un certain temps, quelques minutes, pour s'accomplir; c'est pourquoi elle n'est possible

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCVI, p. 343.
(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCIX, p. 130.

qu'avec une chaux qui s'éteint lentement, car celle-ci peut lui accorder ainsi le temps nécessaire. C'est pour cette raison que les chaux maigres, difficiles à éteindre, sont celles qui conviennent le mieux pour le mortier de Scott. Lorsque l'attraction des surfaces a fini de s'exercer, toutes les particules calcaires sont enveloppées dans une pellicule de plâtre très-mince, mais résistante, qui reste insoluble tant que l'eau qui se trouve dans l'excès de plâtre est saturée par celui-ci.

L'enveloppe de plâtre ainsi formée isole les particules de la chaux, l'eau n'arrive que lentement à leur contact, ce qui rend sa combinaison avec la chaux également lente; de sorte que la chaleur développée par suite de cette combinaison ne peut pas s'accumuler. Il n'y a pas d'*extinction* proprement dite de la chaux, il ne se forme pas de vapeur, ou s'il s'en forme, ce n'est que dans une mesure insignifiante. Dans ces circonstances, les propriétés hydrauliques de la chaux entrent en jeu, elle se transforme en une masse solide, même sans la coopération de l'acide carbonique de l'atmosphère. C'est ce qui explique pourquoi cette chaux traitée par le plâtre se solidifie plus rapidement. Quant à ses qualités supérieures, la dureté plus grande qu'elle acquiert, et sa faculté de lier beaucoup plus de sable que la chaux éteinte de la manière habituelle, la cause en est ailleurs; elles sont la conséquence de la plus grande dureté de cette chaux. Plus la chaux est dense avant l'absorption de l'acide carbonique, plus le carbonate formé est solide, dur et liant. Ce n'est pas la densité de la chaux elle-même qui se trouve changée par la manière dont elle a été éteinte, ce changement ne porte que sur la masse que forme la chaux; cette masse est beaucoup plus poreuse.

La chaux mélangée de plâtre conserve, après le traitement par l'eau, sa couleur, comme lorsqu'on l'emploie à l'état caustique; son état de division n'est pas suffisant pour former un lait, mais il permet de la mélanger d'une manière très-uniforme avec une grande quantité de sable; elle est en outre deux fois et demie plus dense dans sa masse, que la chaux extrêmement divisée que l'on obtient par la méthode ordinaire. Elle agglomère instantanément les grains de sable par voie de durcissement hydraulique, et lorsque ensuite l'acide carbonique intervient, elle forme un corps dont la dureté et la solidité sont encore beaucoup plus grandes. La chaux éteinte à la manière ordinaire, remplit mollement les interstices entre les grains de sable, et ne l'agglutine solidement qu'après l'absorption d'acide carbonique, qui a lieu à mesure que le ciment se dessèche. Cette absorption, ainsi que Wolters l'a démontré, n'a lieu que dans la dernière phase de la dessiccation; tant que le ciment est encore humide, elle est presque nulle.

(*La suite des rapports à la prochaine livraison*).

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 15 mai. — M. Résal, que l'Académie avait délégué pour la représenter au cinquantième anniversaire de la fondation de la Société industrielle de Mulhouse, prend la parole en ces termes :

« La Société industrielle de Mulhouse a célébré, le 11 mai, avec une grande solennité, le cinquantième anniversaire de sa fondation.

Elle a été très-sensible au témoignage de sympathie que lui a donné l'Académie en se faisant représenter par un de ses membres à cette solennité.

La grande Société alsacienne m'a chargé d'être son interprète près de l'Académie des sciences de l'Institut de France pour lui exprimer ses sentiments de gratitude. »

— M. Le Verrier communique le tableau des observations méridiennes des petites planètes, faites à Greenwich et à Paris, pendant le premier trimestre de l'année 1876. — Trois pages de tableaux. — Les observations de Paris ont été faites par MM. Périgaud et Folain.

— Note sur les déterminations théorique et expérimentale du rapport des deux chaleurs spécifiques, dans les gaz parfaits dont les molécules seraient monoatomiques; par M. Yvon-Villarceau. — Les expériences de MM. Kundt et Warburg viennent de nous faire connaître un corps simple qui, à l'état de vapeur, se composerait de molécules monoatomiques : ce corps

est le mercure que les chimistes paraissent déjà s'accorder à considérer comme jouissant de cette propriété.

— M. Berthelot, discutant les expériences des auteurs, conteste la possibilité des résultat qu'ils annoncent.

— M. A. de Coligny lit une Note sur un nouveau système d'écluses de navigation.

— M. de Lesseps lit une Note sur les lacs amers de l'isthme de Suez et une Étude sur plusieurs questions relatives au canal de Suez.

— Sur le danger de l'introduction de certaines vignes américaines dans les vignobles d'Europe; par M. H. Marès.

— L'Académie, dans de longs scrutins, nomme les membres qui devront faire partie des Commissions chargées des différents prix et d'en proposer les lauréats.

— Recherches minéralogiques et géologiques sur les laves des dykes de Thera; par M. Fouqué.

— Sur le Phylloxera issu de l'œuf d'hiver; par M. Boiteau.

— Sur le Phylloxera issu de l'œuf d'hiver; par M. Lichtenstein.

— Sur la présence du Phylloxera dans les vignes submergées; par M. Tronchaud. — Dans des vignes submergées (d'après les indications de M. Faucon), je n'ai pas trouvé un seul Phylloxera sur les racines pendant les mois de mars, avril, mai et juin 1875. A la fin de juillet, j'ai constaté la présence du redoutable insecte; en août, le nombre avait augmenté d'une façon considérable, et l'invasion était complète en septembre.

M. Faucon croit que les Phylloxeras que nous retrouvons en automne proviennent des vignes voisines.

— Sur les effets produits par l'absence de culture à la surface du sol dans les vignobles attaqués par le Phylloxera; par M. S. François.

— Plusieurs Mémoires sont adressés en vue des concours pour les prix de l'Académie et autres.

— Ephémérides de la planète (162); par M. G. Rayet.

— Sur la détermination de la température de solidification des liquides et en particulier du soufre. Note de M. D. Gernez, présentée par M. Pasteur.

— Sur les spectres calorifiques. Note de M. Aymonnet.

— Sur la présence du sélénium dans l'argent d'affinage; par M. H. Debray. — On trouve depuis longtemps déjà, et d'une manière assez fréquente, des lingots d'argent d'affinage au titre élevé de 998 à 999 millièmes, qui se prêtent mal à la confection des alliages industriels. C'est surtout pour l'alliage à 950 millièmes (premier titre) que la mauvaise qualité de cet argent apparaît de la manière la plus manifeste. Les barres ou lames de premier titre (orfévrerie et médailles) sont aigres et bulleuses; travaillées avec plus ou moins de peine, elles donnent des surfaces recouvertes de points grisâtres que le polissage fait difficilement disparaître et qui reparaissent toujours sous la dorure. Pendant la fusion des métaux, argent et cuivre, qui constituent l'alliage, il se produit une ébullition assez vive avec projection de matière, même quand on opère, comme d'habitude, sous une couche de poussier de charbon. Cet argent ne présente d'ailleurs aucun caractère spécial à l'essai, il ne contient pas trace de soufre et ce n'est pas à cet agent qu'il faut attribuer les propriétés fâcheuses que je viens d'énumérer; elles sont dues à la présence du sélénium, dont on n'avait pas jusqu'ici signalé l'existence dans l'argent d'affinage.

L'argent fin de coupelle ne contient et ne peut évidemment contenir de sélénium; mais, si on lui en ajoute même de petites quantités, il perd la propriété qu'il a de donner des alliages ductiles et malléables, faciles à polir. Ainsi, en projetant dans un creuset, où l'on avait fondu $6^k.500$ d'argent fin de coupelle, 6 grammes de sélénium, on a obtenu un métal qui s'est comporté comme un mauvais argent d'affinage, quoiqu'une quantité notable de sélénium se fût vaporisée dans l'expérience, à cause de la légèreté relative de ce corps qui reste à la surface de l'argent fondu. Une quantité de sélénium notablement inférieure à $^1/_{1000}$, suffit donc pour empoisonner l'argent.

L'origine du sélénium est due à l'acide sulfurique fabriqué avec les pyrites et dont on se sert dans l'affinage. On sait que dans l'alliage ternaire d'or, d'argent et de cuivre que l'on

veut affiner, on se sert d'acide sulfurique pour le dissoudre en bien plus grand excès qu'il n'est nécessaire afin de tenir les sulfates d'argent et de cuivre en dissolution et lorsqu'on déplace l'argent de cette dissolution acide par le cuivre, on précipite en même temps que l'argent la presque totalité du sélénium qui se trouve dans l'acide sulfureux à l'état d'acide sélénieux et que le cuivre réduit.

Les affineurs ont donc grand intérêt à n'employer que de l'acide sulfurique exempt de sélénium (1); en tout cas, comme ce corps est facilement oxydable, il est toujours facile de l'éliminer en fondant l'argent précipité par le cuivre dans une atmosphère oxydante ou en présence de nitrate de potasse et de soude.

Pour reconnaître la présence de ce corps dans cet argent, on en dissout à chaud 100 grammes dans l'acide à 34 degrés Baumé qu'emploient les essayeurs; l'or qui existe toujours en petite quantité dans l'argent d'affinage reste sous forme de flocons noirâtres assez denses que l'on sépare de la solution d'azotate d'argent. On précipite celle-ci par l'acide chlorhydrique et l'on évapore ensuite à siccité et sans trop chauffer le liquide acide, filtré ou bien éclairci. Le sélénium se trouve alors dans le résidu à l'état d'acide sélénique: on le fait bouillir avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour le transformer en acide sélénieux, et l'on ajoute alors à la liqueur ainsi obtenue une solution d'acide sulfureux qui réduit, surtout à chaud, l'acide sélénieux et donne, dans ces circonstances, un précipité ordinairement noir de sélénium, facile à laver et à caractériser.

Si, au lieu d'employer l'acide à 34 degrés Baumé, comme on le fait toujours dans les essais d'argent, on se sert d'acide très-dilué (de 10 à 15 degrés Baumé), on obtient un dépôt de petites lamelles cristallines grisâtres, d'apparence métallique, et qui sont constituées par du séléniure d'argent peu attaquable par l'acide étendu, mais facilement soluble dans l'acide concentré.

— Recherches chimiques sur la végétation (suite). — Fonctions des feuilles. Origine du carbone; par M. B. Corenwinder. — L'auteur conclut de ses observations que, non-seulement les feuilles des végétaux peuvent acquérir du carbone par leur surface, mais qu'elles ont aussi la propriété de s'assimiler le carbone contenu dans l'acide carbonique qui circule dans leurs tissus. Une expérience de Saussure prouve cette fonction. L'auteur en a fait également deux qui la confirment.

— Sur le cœur des crustacés. Note de M. Dogiel. — L'auteur croit pouvoir conclure de ses expériences que ces crustacés n'ont pas une circulation analogue à celle des vertébrés et qu'il faut considérer leur sang comme une lymphe et leur cœur comme un cœur lymphatique, dont les mouvements dépendent de l'action que le système nerveux exerce sur les éléments musculaires.

— Les membres de la salamandre aquatique bien extirpés ne se régénèrent point. Cela résulte d'expériences bien faites et renouvelées plusieurs fois par M. Philipeaux.

— De la signification du filet de l'étamine; par M. D. Clos.

— Sur le système cristallin de plusieurs substances présentant des anomalies optiques. Théorie des assemblages cristallins. Explication du dimorphisme. Note de M. Er. Maillard, présentée par M. Daubrée.

— Sur un nouveau minéral des Pyrénées. Note de M. E. Bertrand, présentée par M. Descloizeaux. — Ce nouveau minéral, dédié à M. Friedel et qui s'appellera dès lors *la Friedelite*, est un silicate hydraté de protoxyde de manganèse; ce minéral cristallise dans le système rhomboédrique. Couleur d'un rose carmin, plus foncée que celle de la rhodonite, poussière d'un blanc rosé. Dureté 4.75, densité 3.07; facilement fusible en verre noir; donne de l'eau dans le tube; se dissout facilement en faisant gelée dans l'acide chlorhydrique; manifeste les réactions du manganèse.

La moyenne de plusieurs analyses a fourni :

---

(1) Pour reconnaître que l'acide sulfurique contient du sélénium, on l'étend de quatre fois son volume d'eau et l'on ajoute une solution concentrée d'acide sulfureux à la liqueur décantée ou filtrée. On chauffe ensuite vers 80 degrés; il se forme un précipité *ordinairement rouge* de sélénium divisé.

Silice	36.12
Protoxyde de manganèse avec un peu de fer	53.05
Magnésie et chaux	2.96
Eau	7.87
	100.000

— Sur la flore du grès de Fontainebleau. Note de M. Ch. Contejean, présentée par M. Duchartre.

— Sur les propriétés antiseptiques du borax. Note de M. Bedoin, présentée par M. Larrey. J'ai pris un morceau de 15 à 20 grammes environ de viande fraîche de boucherie (entrecôte de bœuf); je l'ai divisé en deux parties égales que j'ai placées dans deux flacons bien lavés et de pareille contenance (200 grammes à peu près). J'ai versé dans ces flacons, jusqu'aux $^2/_5$ de leur volume, de l'eau de rivière d'une part, et de l'autre une dissolution saturée de borate de soude. Ces flacons, bouchés ensuite avec des bouchons de liége, ont été soigneusement étiquetés et laissés au repos du 3 mai à midi trente minutes jusqu'au 8 mai à dix heures du soir, soit *cinq jours et neuf heures.*

Examinés comparativement à cette date, les contenus des deux flacons diffèrent sensiblement d'aspect. Dans celui qui renfermait la solution de borax, le liquide, de couleur rosée, est parfaitement limpide et ne montre aucun dépôt. Le fragment de viande qui s'y trouve est décoloré et incohérent, pour ainsi dire, mais sans être déchiqueté. Le contenu de l'autre flacon est louche, et a laissé déposer des parcelles organiques qui constituent une sorte de détritus comme flottant au fond de la bouteille. Le morceau de viande qui y avait été placé semble plus dissocié que l'autre; il est très-manifestement déchiqueté.

Débouchés, les deux flacons se reconnaissent aisément; celui qui renfermait la solution saline est *entièrement inodore*; l'autre exhale à un haut degré l'odeur ammoniacale particulière aux substances animales en décomposition.

Soumis à l'examen microscopique, le liquide de celui-ci montre *un très-grand nombre de microzoaires, animés des mouvements les plus vifs* (bactéries). Le premier, au contraire, ne révèle AUCUN ORGANISME VIVANT, AUCUN VIBRIONIEN.

La propriété antiseptique du borax est susceptible de donner lieu aux applications les plus précieuses pour la prophylaxie et le traitement des affections virulentes *à bactéries*, la conservation des substance alimentaires, l'embaumement des corps et, en hygiéne, pour l'assainissement des locaux infectés par certaines maladies zymotiques.

— M. Chasles fait hommage à l'Académie d'une Note historique de M. Genocchi, concernant les méthodes proposées à diverses époques pour résoudre trois problèmes de Fermat, relatifs à la théorie des nombres.

— M. Chasles présente aussi à l'Académie un Mémoire de M. Domenico Chelini sur les *Principes fondamentaux de la Dynamique, avec leurs applications au pendule et à la percussion des corps*, dans lequel il invoque les beaux Mémoires de Poinsot. Ce travail important, écrit en italien, comme le précédent, est extrait des *Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de Bologne.*

— M. A. Arnaudeau adresse la description d'un nouveau moteur basé sur la force élastique des corps solides.

Séance du 22 mai. — Seconde Note sur les déterminations théorique et expérimentale du rapport des deux chaleurs spécifiques, dans les gaz parfaits dont les molécules seraient mono-atomiques; par M. Yvon Villarceau. — Dans cette Note, M. Yvon Villarceau répond à M. Berthelot.

— M. Le Verrier expose l'organisation nouvelle du service départemental des avertissements météorologiques, dont l'établissement fournira d'utiles renseignements à l'agriculture, et dépose un document officiel imprimé relatif à cette question.

— L'Académie procède à l'élection d'un membre qui remplira, dans la section de médecine et chirurgie, la place laissée vacante par le décès de M. Andral.

La section avait dressé la liste suivante: (Pourquoi le *Compte-rendu* ne donne-t-il plus la liste de la section comme il le faisait autrefois, dans le numéro qui précédait l'élection?)

1° M. Gubler ; 2° M. Vulpian ; 3° MM. Barth et Piorry *ex æquo* ; 4° MM. Davaine et Marey *ex æquo*. Drôle de liste!

L'Académie a ainsi réparti ses suffrages.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 56 :

MM. Marey obtient.....	23	suffrages.
Vulpian.....	22	—
Gubler (le premier sur la liste).....	5	—
Barth.....	5	—
Davaine.....	1	—

Aucun candidat n'ayant réuni la majorité absolue des suffrages, il est procédé à un deuxième tour de scrutin. Sur 56 votants :

MM. Vulpian obtient.....	32	suffrages.
Marey.....	24	—

M. Vulpian est donc déclaré élu, et sa nomination sera soumise au Maréchal à qui cela est bien égal.

— Suite des scrutins pour l'élection des Commissions pour les prix. — Rude besogne. — Pourquoi ne pas les tirer au sort?

— Sur les images photographiques obtenues au foyer des lunettes astronomiques ; par M. A. Angot. — On a remarqué depuis longtemps que l'image photographique d'un objet éclairé se trouve dilatée, les parties lumineuses empiétant sur les régions obscures. L'auteur a fait ses expériences, et l'image a été obtenue au foyer de la lunette photographique que la Commission du passage de *Vénus* a mise à sa disposition, et le fait capital observé est que la dimension de l'image photographique croît notablement lorsqu'on augmente soit la durée de la pose, soit l'intensité de la lumière. Le phénomène est absolument le même si l'on opère sur le collodion sec ou humide, ou si l'on fait varier l'intensité de la lumière, laissant constante la durée de pose. Cet accroissement est tel que, dans les circonstances où il a opéré, M. Angot a pu dépasser $0^{mm}.2$ (environ dix secondes).

— Action des acides organiques sur les tungstates de soude et de potasse ; par M. J. Lefort. De tous les sels minéraux considérés comme neutres, d'après les rapports de leurs composants, il n'en est pas qui accuse, au tournesol, une réaction alcaline aussi prononcée que le tungstate de soude.

On sait que, dans les solutions un peu étendues de tungstates neutres de soude et de potasse, l'addition de certains acides organiques, tels que les acides acétique, oxalique, tartrique et citrique, ne donne lieu à aucune réaction apparente. J'ai constaté qu'il se formait dans cette circonstance des tungstates acides, même en présence d'un grand excès d'acide ajouté. Il y a un cas spécial cependant où ces acides organiques peuvent se comporter comme des acides minéraux, c'est-à-dire produire de l'acide tungstique jaune : ainsi, lorsqu'on concentre une solution d'acide oxalique et de bi ou de tritungstate de soude ou de potasse, ou bien si l'on projette des cristaux d'acide oxalique dans des solutions concentrées et chaudes de ces sels, le mélange jaunit par la précipitation de l'acide tungstique. Avec les acides tartrique et citrique, la réaction, tout en étant de même ordre, est moins accusée, parce qu'il se forme d'abord des sels doubles sur lesquels l'excès d'acide organique a moins d'action. Quant à l'acide acétique, dans aucun cas il ne sépare la totalité de la soude des tungstates neutres ou acides.

Un équivalent de tungstate neutre de soude pur exige, pour être rendu neutre au tournesol, les proportions suivantes d'acides organiques :

Acides acétique, oxalique et tartrique.....	Un demi-équivalent.
Acide citrique.....	Un tiers environ d'équivalent.

Avec les trois premiers de ces acides, la soude se divise en deux parties égales, et, tandis que l'une s'unit à l'acide, l'autre forme du bitungstate.

— Sur quelques propriétés physiques des eaux communes. Mémoire de M. A. Gérardin.—

On peut rapporter toutes les eaux communes à deux types fondamentaux, représentés à Paris par la Vanne et la Seine.

Le premier type est caractérisé par sa couleur bleue; l'eau bleue brille d'un éclat particulier, elle laisse passer la lumière sans la réfléchir à sa surface.

Elle coule sur un fond ferme qu'on peut traverser à gué sans danger. Évaporée dans le vide à une basse température, elle laisse un résidu dans lequel le microscope ne révèle que quelques rares et brillantes diatomées. Elle peut se conserver sans altération pendant longtemps; j'ai vu le titre oxymétrique de la Dhuis rester invariable à 8.50 pendant plus de dix-huit mois dans des flacons en verre bouchés à l'émeri. Les matières ténues demeurent indéfiniment en suspension dans l'eau bleue, parce qu'elles y sont animées du mouvement brownien. Les matières albuminoïdes y donnent des mousses et des écumes abondantes; ce qui s'explique facilement, puisque, comme je l'ai remarqué, la mousse et l'écume ne peuvent se former qu'autour d'un noyau solide microscopique en suspension dans l'eau.

L'eau bleue est très-précieuse pour l'alimentation. Elle ne peut pas convenir pour la plupart des usages industriels, parce qu'elle ne laisse pas déposer les corps en suspension.

Le second type est caractérisé par sa couleur verte. L'eau verte est terne et sans éclat; elle n'est pas transparente à la lumière, qui se réfléchit à sa surface comme sur un miroir.

Le fond manque de fermeté, et il est dangereux de s'y aventurer. Son évaporation dans le vide laisse un résidu abondant d'algues unicellulaires microscopiques. Elle s'altère et se corrompt facilement. A bord d'un navire, l'eau de Somme, dont le titre oxymétrique est 7.6, tombe en huit jours à 2.3. L'eau verte dépose rapidement les corps qu'elle tient en suspension, parce que ces corps ne possèdent pas le mouvement brownien. Avec les matières albuminoïdes elle ne donne ni mousses, ni écumes. Elle doit être rejetée du service de l'alimentation, et doit être réservée exclusivement pour les usages industriels; aucune eau ne peut la remplacer pour ce dernier emploi.

On ne trouve pas les mêmes algues, ni les mêmes mollusques dans les eaux bleues et les eaux vertes. Le *blanc vert* du calcaire grossier me semble avoir dû se déposer en eau verte, et les *sables et calcaires de Rilly* en eau bleue.

Je ne connais aucun moyen de ramener l'eau verte à l'état d'eau bleue, mais il y a mille manières de transformer l'eau bleue en eau verte. Les matières organiques en décomposition sont un des agents les plus actifs de cette transformation. La Seine, bleue à Corbeil, est verte à Paris et reste verte jusqu'à Caudebec, c'est-à-dire jusqu'au point où la mer agit sur elle.

De jour en jour, les égouts déversés imprudemment dans les rivières réduisent la quantité des eaux bleues de France. A Paris, les particuliers laissent gâter dans leurs réservoirs les eaux admirables de la Vanne et de la Dhuis. En mer, les équipages souffrent de ce que l'eau embarquée est mal choisie ou mal conservée. Avec un peu de soin, il sera facile d'éviter ces nconvénients et de faire cesser bien des souffrances.

— Sur le plomb contenu dans certaines pointes de platine employées dans les paratonnerres; par M. S. DE LUCA. — Deux pointes de platine, fondues en partie sur les paratonnerres de l'Observatoire du Vésuve, à Naples, contenaient de 10 à 12 pour 100 de platine. La présence du plomb facilite, comme on le sait, la fusion du platine. La densité des pointes de platine contenant du plomb est inférieure à celle du platine pur, cette remarque permet de reconnaître très-simplement la fraude. En outre, le mélange du plomb au platine se reconnaît facilement au chalumeau, dont la flamme se colore en vert. Il faut donc recommander que les pointes de platine en usage pour les paratonnerres aient au moins une densité égale à 21.

La pointe de platine, fondue sur le paratonnerre de l'Observatoire du Vésuve, et qui m'a été remise par M. Palmieri pesait 10^{gr}.557. Sa densité a été trouvée égale à 18.72.

Une pointe de platine, pour paratonnerre, achetée à la fabrique de platine des frères Chapuis, à Paris, pesant 10^{gr}.627, avait une densité de 21.16; elle ne contenait pas de plomb.

— M. BEDOIN adresse, par l'entremise de M. LARREY, une Note sur les propriétés antiseptiques du borax.

— M. ALPHONSE MILIUS adresse une Note sur la préparation d'un mélange contenant du

cyanure de potassium, dont il a déjà proposé l'emploi en 1873, pour détruire le Phylloxera. Le cyanure de potassium que propose l'auteur est un mélange de cyanure impur et d'hydrate de potasse. C'est le produit direct du salin obtenu par la fusion des matières animales avec de la potasse caustifiée par de la chaux. Une seule opération suffit, ce qui permet d'obtenir le produit à bon marché.

— Divers Mémoires sont envoyés pour le concours des prix.

— Sur la diffraction instrumentale; par M. Ch. André.

— Modifications dans les piles électriques, rendant leur construction plus facile et plus économique; par M. Onimus. — Les modifications que nous désirons signaler portent sur la substitution du papier-parchemin comme diaphragme au vase poreux, et sur une disposition très-simple des différentes parties de la pile, qui présente de grands avantages comme facilité et rapidité de construction. Le papier-parchemin, par sa souplesse, se prête à toutes les formes, il n'offre qu'un volume insignifiant et agit, de plus, comme dialyseur, aussi efficacement que la terre poreuse. La pile au sulfate de cuivre, par exemple, devient aussi d'une grande simplicité et peut être montée en un instant par toute personne. Il suffit d'envelopper un cylindre de zinc avec une feuille de papier-parchemin et d'enrouler en spirale sur le papier-parchemin, formant ainsi diaphragme, un fil de cuivre; celui-ci maintient le papier-parchemin contre le cylindre de zinc et suffit comme moyen de fermeture. On plonge le tout dans une solution de sulfate de cuivre et la pile fonctionne aussitôt avec régularité. Toutes les parties de la pile constituent ainsi un petit cylindre à peine plus volumineux que le cylindre de zinc qui est employé. Le diaphragme et les métaux ne forment donc qu'un seul tout, ce qui en facilite beaucoup et le transport et le maniement.

Pour quelques piles au charbon, on peut employer une disposition analogue : on enveloppe le charbon avec le papier-parchemin et l'on met à l'extérieur soit un cylindre, soit un gros fil de zinc, qui sert en même temps à retenir le papier-parchemin. Lorsque la pile ainsi construite a été humectée, elle peut fonctionner plusieurs heures hors du liquide excitateur, et l'on peut même la rendre encore plus portative et lui donner presque tous les avantages d'une pile sèche en pliant le papier-parchemin en deux et en mettant dans l'intérieur le sel excitateur. Cette modification a encore l'avantage d'obtenir les effets d'une pile à deux liquides avec un seul liquide. En effet, en plongeant cette pile dans un liquide excitateur, il s'établit aussitôt une différence entre celui-ci et le liquide qui a pénétré dans l'intérieur et qui se trouve placé entre le papier-parchemin et le métal enveloppé.

— Nouvelles expériences sur la flexibilité de la glace; par M. J.-B. Bianconi. — La glace possède une *compressibilité* ou *plasticité* bien manifeste, mais tardive et très-limitée.

— Sur les azotures et carbures de niobium et de tantale; par M. A. Joly. — Dans leurs *Recherches sur le titane*, MM. Wöhler et H. Sainte-Claire Deville ont montré qu'un mélange d'acide titanique et de charbon chauffé au rouge blanc absorbait l'azote. Dans les circonstances diverses où l'on peut se placer pour obtenir le titane à l'état métallique, l'azote de l'air traverse les parois des creusets de charbon où les traces de ce gaz laissées dans les appareils sont absorbées et empêchent le titane de se conserver à l'état métallique aux températures élevées.

Plus tard, essayant de réduire l'acide niobique par un mélange de carbonate de soude et de charbon, M. H. Sainte-Claire Deville constata la production d'une matière cristallisée qui, fondue avec la potasse, dégageait de l'ammoniaque.

En répétant ces expériences dans des circonstances variées, j'ai pu constater que le carbone se combinait aussi avec le métal et qu'on obtenait ainsi des mélanges à proportions variables d'azoture et de carbure, la proportion de ce dernier allant en croissant à mesure que l'on opère à des températures plus élevées.

On sait que les cubes de titane des hauts-fourneaux ont été regardés par Wöhler comme une combinaison d'azoture et de cyanure TiC^2Az, 3 (Ti^3Az). L'azoture Ti^3Az n'a jamais été obtenu. Quant à l'existence d'un cyanure, elle a été admise par l'illustre chimiste allemand pour expliquer quelques réactions qui peuvent être diversement interprétées. Les cubes de titane ne pourraient-ils pas être considérés plus simplement comme un mélange d'un carbure Ti^2C^2 et de l'azoture Ti^2Az si nettement étudié par MM. Friedel et Guérin? La formule

deviendrait alors Ti^2C^2, 4 (Ti^2Az). Je me propose de montrer prochainement, en publiant les analyses des nombreux essais de reproduction des cubes de titane faits à des températures et dans des circonstances différentes, que le titane, comme le niobium et le tantale, se combine en effet avec le carbone et l'azote, donnant ainsi des mélanges à proportions variables d'azoture et de carbure.

— Acide pyrotartrique normal. — Note de M. Reboul, présentée par M. Wurtz. Les théories actuelles font prévoir l'existence de quatre acides pyrotartriques bibasiques et isomères dérivant de l'hydrure de propyle. Trois de ces acides sont connus; le premier en date et le mieux étudié est l'acide pyrotartrique ordinaire ou propylène dicarbonique; le second est l'acide éthylmalonique, le troisième l'acide diméthylmalonique. Il m'a paru intéressant de préparer et d'étudier le quatrième, l'acide pyrotartrique normal ou triméthylène dicarbonique, se rattachant au bromure de triméthylène ou bromure de propylène normal.

L'acide pyrotartrique normal se présente en lamelles triangulaires. Son analyse a donné C = 45.2, H = 6.0. Son point de fusion est de 94°.5; il distille sans altération et d'une manière constante à 299 degrés. Il est très-soluble dans l'eau froide et l'eau bouillante en toutes proportions. L'alcool et l'éther absolus le dissolvent également très-bien.

Le mode de production de cet acide, son point de fusion et la manière dont il se comporte sous l'action de la chaleur le distinguent nettement de ses trois isomères. Son individualité propre s'accuse encore par la composition des sels hydratés que j'ai pu jusqu'à présent préparer et étudier.

— Sur l'électrolyse des dérivés de l'aniline, du phénol, de la naphtylamine et de l'anthraquinone. Note de M. F. Goppelsræder, présentée par M. Wurtz. — Nous publierons cette Note *in extenso*.

— Sur la fixation de l'azote atmosphérique par la terre végétale; par M. Th. Schloesing.

— Sur la nature des substances minérales assimilées par les champignons. Note de M. L. Cailletet.. — On sait que les plantes ne sont pas formées exclusivement d'éléments organiques; elles contiennent, en outre, des matières minérales qui semblent indispensables à leur développement. La composition des substances fixes assimilées par les champignons a été peu étudiée jusqu'à présent. Les analyses faites par M. Cailletet montrent qu'il existe des différences sensibles entre la composition des cendres des champignons et celles des plantes à chlorophylle.

Ainsi que le faisait observer récemment à l'Académie M. Dumas, le mode de nutrition des champignons est essentiellement différent de celui des plantes vertes. En effet, les plantes à chlorophylle puisent dans l'atmosphère, sous l'influence de la lumière, le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, tandis que les organismes inférieurs et les champignons en particulier vont chercher les mêmes éléments de leur nutrition parmi les composés peu stables correspondants à ceux que nous nommons *corps explosifs*, composés qui ont exigé eux-mêmes pour se constituer la présence de la radiation solaire.

Ce mode essentiellement différent dans la nutrition explique les différences notables que l'analyse constate dans la composition des cendres des champignons et celle des végétaux à chlorophylle. En incinérant un fragment de bois sur lequel ont végété des champignons, on constate que la plus grande partie des sels minéraux qu'il contenait, sauf un excès de chaux et de magnésie, ont été absorbés par le mycelium et fixés par les champignons.

Le bois, en perdant les substances fixes qu'il contient, est profondément désorganisé, et c'est là une des causes les plus actives de la destruction du bois par les cryptogames.

Il résulte des analyses faites par l'auteur que la cendre des champignons peut être considérée comme un engrais énergique en raison des quantités d'alcalis et d'acide phosphorique qu'elle renferme.

La silice qu'on rencontre dans tous les végétaux verts, et qui, d'après Th. de Saussure, constitue souvent plus de $^{70}/_{100}$ du poids des cendres des graminées et des fougères, ne se trouve pas dans les champignons. Leurs cendres, comparées enfin à celles des végétaux verts, semblent pauvres en chaux et en magnésie, mais très-riches en alcalis et en acide phosphorique.

— Sur l'anatomie de l'appareil musical de la Cigale. Note de M. G. Carlet, présentée par M. Milne-Edwards.

— Sur une nouvelle espèce de Psorospermie, parasite de l'*Échinocardium cordatum;* par M. A. Giard.

— Sur les gisements de fossiles quaternaires dans la Mayenne. Note de M. A. Gaudry, présentée par M. P. Gervais.

— Les Akkas, ou nains de l'intérieur de l'Afrique. Note de M. Mariette.

— Tétanos traumatique traité par les injections intra-veineuses de chloral. Guérison. Note de M. Oré, présentée par M. Bouillaud.

— Sur les érosions qu'on doit attribuer à l'action des eaux diluviennes. Note de M. E. Robert.

— Action de la fumée des fours à chaux sur les vignes. Note de M. Ch. Husson. — Depuis longtemps les propriétaires de vignobles situés dans le voisinage des fours à chaux se sont plaints de l'action funeste exercée sur les vignes par la fumée sortie des fours. Plusieurs chimistes, à diverses reprises, ont appuyé ces réclamations.

L'auteur a eu l'occasion de faire des études sur le même sujet. Le vin s'était fait dans de bonnes conditions, mais l'odeur et la saveur étaient celles d'une fumée des plus désagréables,

Séance du 29 mai. — M. de Saint-Venant présente des observations et donne son opinion sur la discussion qui s'est élevée entre MM. Villarceau et Berthelot sur la constitution atomique des corps.

— M. Berthelot, au sujet de la Note de M. Villarceau, lit de nouvelles remarques sur l'existence réelle d'une matière formée d'atomes isolés, comparables à des points matériels.

— Sur les sels formés par le peroxyde de manganèse; par M. Ed. Fremy. — Le point saillant de ce travail est la découverte de nouveaux sels ayant pur base le peroxyde de manganèse. Cet oxyde, qui, par ses nombreuses applications industrielles, présente déjà tant d'intérêt, puisque c'est lui qui sert à préparer le chlore et tous les composés chlorés, n'offre pas moins d'importance au point de vue théorique, parce que, suivant les circonstances, il peut être alternativement indifférent, acide ou salin, ou basique.

M. Fremy a déterminé les conditions dans lesquelles le peroxyde de manganèse peut jouer le rôle de base; il a obtenu le sulfate de peroxyde de manganèse en décomposant le permanganate de potasse par l'acide sulfurique; ce sel une fois produit peut former avec d'autres sels des composés doubles cristallisés et bien définis. Le sel rose de manganèse dont M. Fremy avait annoncé la forma tion dans une communication précédente est précisément une combinaison de sulfate de protoxyde et de sulfate de peroxyde de manganèse, et ne paraît pas avoir pour base le sesquioxyde de manganèse.

En présence de ces faits, que deviennent les sels de sesquioxyde de manganèse? Cette question sera traitée par M. Fremy dans un autre travail.

— Observations relatives à un Squale pèlerin récemment pêché à Concarneau; par MM. P. Gervais et H. Gervais.

— Examen de l'action mécanique possible de la lumière. Étude du radioscope de M. Crookes. Note de M. A. Ledieu.

— Sur le radiomètre de M. Crookes. Mémoire de M. W. de Fonvielle.

— M. Fizeau, à l'occasion de cette communication, fait remarquer que les conclusions de l'auteur, en faveur de l'existence d'une force impulsive dans les rayons de lumière, lui paraissent réclamer les réserves les plus formelles. L'ingénieux instrument de M. Crookes paraît être en réalité un appareil thermique, dans lequel le mouvement de rotation, avec toutes ses circonstances, peut être simplement attribué : 1° à un léger excès de température acquis par les ailettes sur le milieu ambiant, sous l'influence de la lumière; 2° à l'inégalité des pouvoirs émissifs et absorbants des deux surfaces opposées de chaque ailette (l'une noircie, l'autre polie); 3° à la présence, inévitable dans l'appareil, d'une petite quantité de fluide élastique (gaz ou vapeur d'eau), dont les couches voisines de la surface noircie peuvent acquérir de petits excès de force élastique, suffisants pour chasser devant elles les ailettes dont la

mobilité est extrême. Certains mouvements inverses, produits passagèrement par le froid, seraient des conséquences analogues des mêmes causes.

De plus, M. Fizeau, suivant le désir de plusieurs membres de l'Académie, a fait, en leur présence, à la fin de la séance, quelques essais avec l'instrument même qui avait été déposé sur le bureau; il a pu constater ainsi que si l'on fait tomber sur l'instrument un faisceau de rayons solaires limité par un écran, en sorte que les rayons frappent seulement les surfaces polies des ailettes, le mouvement de rotation se produit encore, mais dans un sens tel que chaque ailette marche à la rencontre des rayons solaires, au lieu de fuir devant eux, comme cela devrait avoir lieu, si le mouvement était la conséquence d'une force impulsive de la lumière. Des expériences antérieures ont montré, d'ailleurs, que ce résultat est indépendant des réflexions accidentelles qui peuvent se produire à l'intérieur de l'instrument.

— Le Caucase et ses eaux minérales; par M. J. François. — *Résumé.* — Nos excursions dans les steppes de la Kouma nous ont conduit à la constatation, à Koumagorsk, de sulfureuses sodiques, rappelant celles des Pyrénées, et des chlorosulfatées sodiques et magnésiennes, à Karras, à Lissagorsk et Kizkily. Ces sources sont remarquables par leur composition, leur abondance et leur diversité. Koumagorsk, c'est Luchon dans la steppe sous-caucasique; Lissagorsk et Karras, c'est Pullna et Sedlitz.

Ainsi, sur un espace restreint de 30 à 45 kilomètres d'écart, les quatre groupes du Nord-Caucase, y compris les groupes nouveaux désignés ci-dessus, présentent, dans leur ensemble, les analogies les plus remarquables avec les eaux magistrales de l'Europe occidentale (Vichy, Vals, Luchon, Spa, Schwalbach, Aix-la-Chapelle, Kissingen, Marienbaden, Pullna, etc.).

De telles ressources, qui peuvent être notablement augmentées, mettent la Russie en mesure de réaliser, quand elle le voudra, le projet depuis longtemps médité et poursuivi par son gouvernement, de prendre un rang considérable dans l'exploitation hydrominérale.

— Intensité de la pesanteur à l'île Saint-Paul. Note de M. A Cazin.

— M. C. de Marsilly soumet au jugement de l'Académie un Mémoire manuscrit sur les lois de la matière.

— MM. Chanoit et Midoz adressent, par l'entremise de M. Resal, une Notice sur un filtre à air comprimé.

— M. Ch. Pigeon adresse une Note sur l'électricité accumulée dans l'économie animale. Renvoyé à M. Becquerel.

— Un grand nombre de Mémoires sont adressés pour le concours de prix, dont le terme de la remise est fixé au 1er juin.

— M. le Secrétaire perpétuel signale un *Traité d'électricité statique*, en deux volumes, par M. E. Mascart.

— Sur la transformation des fonctions elliptiques; par M. Laguerre.

— Sur le développement en série des fonctions $Al(x)$; par M. P. Joubert.

— Sur la théorie de la périodicité undécennale des taches du soleil. Note de M. Ch. Lamey; présentée par M. d'Abbadie.

— Sur la charge que prend le disque de l'électrophore. Note de M. Douliot, présentée par M. Berthelot.

— Théorie des spectres; observations sur la dernière communication de M. Lockyer. Note e M. Lecoq de Boisbaudran, présentée par M. Wurtz. — M. Lockyer avait cru pouvoir déduire de l'apparition de nouvelles raies quand on élève très-haut la température de certains corps, qu'on parvenait à les décomposer jusque dans leurs éléments constitutifs, et même jusqu'aux atomes. M. Stokes avait déjà fait remarquer qu'on pouvait bien ainsi mettre en évidence des raies qui ne paraissaient pas, par manque d'éclat, à des températures plus basses. M. Lecoq de Boisbaudran fait remarquer que dès 1871 il a fait voir qu'effectivement, de l'apparition de nouvelles raies par suite de l'élévation de température, il n'y avait rien à conclure au point de vue de la décomposition de la substance soumise à l'expérience. « Je ne combats nullement l'hypothèse qui consiste à admettre que nos corps dits *simples* ont une origine commune et seront peut-être un jour ramenés à une ou plusieurs matières plus élémentaires. Les relations étroites qui existent entre les propriétés des corps simples de même famille, ainsi que les recherches théoriques (spectrales et autres) auxquelles je me suis

livré, paraissent même rendre cette hypothèse plausible; mais je regarde comme essentiel d'établir la distinction la plus tranchée entre ce que l'observation des phénomènes nous permet de considérer comme certain, ou au moins comme très-probable, et une *croyance philosophique* à l'appui de laquelle aucun résultat expérimental n'a réellement été obtenu jusqu'à présent. »

— Sur la constitution des monochlorhydrines propyléniques et la loi d'addition de l'acide hypochloreux, par M. L. Henry.

— Sur un quino-acétate de calcium; par M. E. Gundelach. — En examinant un quinate de calcium du commerce, j'ai trouvé que ce sel brut contenait essentiellement un sel double, composé de molécules égales de quinate de calcium et d'acétate de calcium. J'ai réussi à obtenir directement ce corps en mêlant des solutions de quinate et d'acétate de calcium à molécules égales, par exemple $12^{gr}.04$ de quinate de calcium :

$$(C^7H^{11}O^6)^2Ca + 10H^2O$$

et $3^{gr}.52$ d'acétate de calcium :

$$(C^2H^3O^2)^2Ca + H^2O.$$

La solution, concentrée jusqu'à ce qu'un dépôt commence à se former sur les parois du vase, se prend en masse du jour au lendemain. Le sel se présente en petits grains groupés sous forme de choux-fleurs; il est stable et peut être purifié par cristallisation dans l'eau, dans laquelle il est très-soluble, tandis qu'il est presque insoluble dans l'alcool absolu.

— Variations de l'état électrique des muscles dans la contraction volontaire et le tétanos artificiel, étudiées à l'aide de la patte galvanoscopique, par MM. Morat et Toussaint.

— Anesthésie par la méthode des injections intraveineuses de chloral. Amputation de la cuisse; insensibilité absolue; sommeil consécutif pendant six heures; guérison sans aucun accident. Note de M. Oré, présentée par M. Bouillaud.

— M. R. Francisque Michel adresse une Note sur les fraudes que l'on rencontre sur les pointes de paratonnerres.

Lorsqu'on a réparé les paratonnerres des édifices municipaux de la ville de Paris et du département de la Seine, pour les établir conformément aux dernières instructions, j'ai fait recueillir et cataloguer toutes les flèches de cuivre munies de leurs pointes en platine.

Dans le but de rechercher la cause de certaines anomalies constatées dans l'examen comparatif de ces pointes, j'ai entrepris depuis un an non-seulement de les examiner au microscope, mais encore de les traiter par l'analyse chimique. Environ 40 pour 100 des pointes que j'ai examinées ont, à l'analyse, donné des quantités de plomb variant en chiffres ronds de 6 à 17 pour 100.

Certaines pointes, même de dimensions fort restreintes, longues de 45 millimètres sur un diamètre à la base de $3^{mm}.65$, avaient été évidées à l'intérieur sur une longueur de 30 millimètres environ, de façon à former sur cette longueur un cylindre creux ayant environ $0^{mm}.75$ d'épaisseur de paroi. Dans cette cavité, on avait coulé de la soudure composée de parties égales de plomb et d'étain. En coupant l'une de ces pointes, et en la plaçant dans un creuset chauffé au rouge sombre, la soudure, par sa fusion, laissait vide la cavité centrale. Dans certaines de ces aiguilles en platine, le cylindre de soudure adhérait assez peu pour pouvoir être facilement arraché à l'aide d'un poinçon.

Lors de l'enquête sur l'état des paratonnerres surmontant les édifices municipaux, j'ai trouvé que la proportion des pointes de platine infléchies, brûlées ou tombées, atteignait le chiffre de 88 pour 100. Il est du reste impossible de vérifier l'état des aiguilles en platine des paratonnerres, celles-ci étant rendues solidaires de la flèche en cuivre qui sert d'intermédiaire avec la tige en fer du paratonnerre.

— M. Netter adresse une Note imprimée sur une observation de cécité déterminée par des éclairs, et prie l'Académie de vouloir bien la joindre à la dernière Communication qu'il a faite sur la rétinite pigmentaire et l'héméralopie dite *essentielle*.

Comité secret à cinq heures.

Séance du 5 juin. — M. le Ministre de l'instruction publique adresse une am-

pliation du décret par lequel M. le Président de la République approuve l'élection que l'Académie a faite de M. Vulpian, pour remplir, dans la section de médecine et de chirurgie, la place laissée vacante par le décès de M. Andral.

Sur l'invitation de M. le Président, M. Vulpian prend place parmi ses confrères.

— M. le Président donne lecture de la lettre suivante que lui a adressée M. Dolfus, Président de la Société industrielle de Mulhouse :

« L'Académie des sciences que vous présidez a bien voulu se faire représenter à la fête que la Société industrielle a préparée à l'occasion du cinquantième anniversaire de sa fondation.

« Je viens vous en adresser en son nom ses plus vifs remercîments, et vous prier de nous permettre de vous offrir un exemplaire de la médaille commémorative que nous avons fait frapper à cette occasion, et que je vous adresse aujourd'hui.

« Je serais heureux que vous vouliez bien la considérer comme un gage des sentiments de sympathie que nous professons pour votre Compagnie, et dont je suis heureux de vous offrir une fois encore l'expresssion. »

— Recherches astronomiques (suite), par M. Le Verrier. — Après avoir donné la liste des immenses travaux, la révision complète du système des huit planètes principales, qu'il est à la veille d'avoir accomplie (1), M. Le Verrier termine par cette profession de foi spiritualiste que nous reproduisons avec plaisir :

« Durant cette longue entreprise, poursuivie pendant trente-cinq années, nous avons eu besoin d'être soutenu par le spectacle d'une des plus grandes œuvres de la création et par la pensée qu'elle affermissait en nous les vérités impérissables de la philosophie spiritualiste.

C'est donc avec émotion que nous avons entendu, dans la dernière séance de l'Académie française, notre illustre secrétaire perpétuel affirmer ces grands principes, qui sont la source même de la science la plus pure.

Cette haute manifestation restera un honneur et une force pour la science française. Je m'estime heureux que l'occasion se soit présentée de la relever au sein de notre Académie, et de lui donner une cordiale adhésion. »

Voici la partie du discours de M. Dumas à laquelle M. Le Verrier vient de faire allusion. — Ne pouvant, faute de place, rien publier de la séance qui a eu lieu à l'Académie française, le 1er juin dernier, nous allons, néanmoins, puisque l'occasion se présente à nous, détacher du discours de M. Dumas le morceau remarquable qu'on va lire :

..... D'où vient l'homme ? Où va-t-il ? Quels sont ses rapports avec le législateur du monde ? Le malheur si fréquent des bons, le bonheur si choquant des méchants, est-ce là un état définitif ? Pourquoi l'homme, atteint par la douleur, cherche-t-il un secours, un appui au-delà et au-dessus de lui-même, par l'invocation et par la prière ?

Ces doutes ont toujours troublé l'âme humaine, et dès l'origine de la civilisation se pose la question de la nature de l'homme et de sa destinée, de ses devoirs et de ses responsabilités. Pour y répondre, l'antiquité avait trouvé quatre systèmes : le sensualisme, qui fait venir toute connaissance des sens ; l'idéalisme, qui en fait œuvre pure de l'entendement ; le scepticisme, qui n'affirme rien, même dans le monde sensible ; le mysticisme, qui transporte les croyances au-delà. M. Guizot ramène avec M. Cousin la science philosophique du temps présent, celle de tous les temps, à ces quatre systèmes si promptement inventés, et dont l'homme n'a jamais pu sortir, demeurant toujours en face d'un insoluble problème. Il reconnaît, au contraire, que les théories des sciences naturelles, d'abord incertaines, se perfectionnent avec les siècles ; mais il constate, avec les plus grands esprits, que, si elles portent leur regard plus haut, plus loin, plus profondément, ce n'est pas sans se heurter, à leur tour, à d'invincibles obstacles.

..... De grandes découvertes ont enrichi les sciences ; on a dit même qu'elles touchaient enfin aux limites qui ont séparé jusqu'ici la matière et l'esprit. Il n'en est rien. L'astronomie, il est vrai, ne représente plus le firmament comme une voûte solide sur laquelle seraient fixées les étoiles, ses instruments et ses calculs plongent dans le vaste univers ; la mécanique ouvre, à travers les isthmes et les montagnes, des chemins au commerce des nations ; la physique transporte la pensée sur les ailes de l'électricité, d'un hémisphère à l'autre, avec la vitesse de l'éclair ; la chimie pénètre par son analyse jusqu'aux profondeurs extrêmes des cieux, et reproduit par ses synthèses les parfums les plus suaves ou les nuances les plus délicates des fleurs qui

(1) Les *Annales de l'Observatoire*, que présente M. Le Verrier, contiennent les fameuses tables qui ont tant agité l'abbé Moigno autrefois et que nous annoncions en train d'être imprimées.

ornent la terre ; cependant l'espace, le temps, le mouvement, la force, la matière, la création de la nature brute et le néant demeurent autant de notions primordiales dont la conception nous échappe.

La physiologie, de son côté, nous montre les plantes préparant sous l'influence du soleil les aliments des animaux ; la destruction des animaux restituant aux plantes les principes dont elles se nourrissent, la matière minérale formant la trame des matières organiques, sous l'influence de la vie ; mais elle ne sait rien de la nature et de l'origine de cette vie qui se transmet mystérieusement de générations en générations, depuis son apparition sur la terre ; d'où elle vient, la science l'ignore ; où va la vie, la science ne le sait pas, et, quand on affirme le contraire en son nom, on lui prête un langage qu'elle a le devoir de désavouer.

M. Guizot a défendu le christianisme contre un scepticisme spirituel et frondeur ; il a laissé à d'autres parmi vous, qui ne failliront pas à la tâche, le soin de défendre la personnalité de l'âme humaine contre le flot grossissant de la philosophie de la nature. Le matérialisme d'Empédocle, revêtu de la poésie brillante de Lucrèce, s'était éclipsé dès l'apparition de la morale chrétienne ; il reparaît après deux mille ans, rajeuni par une interprétation contestable des découvertes de la science moderne.

De même que le corps de l'homme se fait par des transformations de la matière, on veut que la vie naisse et que la conscience se produise par de simples transformations de la force. De même qu'après la mort le corps de l'homme retourne à la terre d'où il est sorti, on veut que la vie et la conscience aillent en même temps se perdre et se confondre dans l'oubli du vaste frémissement des mouvements secrets qui agitent l'univers. Naître sans droits, vivre sans but, mourir sans espérances, telle serait notre destinée, suffisante peut-être à la satisfaction de ces rares esprits qui traversent le monde soutenus par la curiosité ou par la satisfaction de la difficulté vaincue, par l'orgueil peut-être, mais dont l'ensemble des hommes ne se contenterait plus.....

— Sur la formation thermique de l'ozone. Note de M. Berthelot. — L'étude de la formation thermique de l'ozone offre un grand intérêt à cause des propriétés singulières de cette substance, isomérique avec l'oxygène, qui en est le seul élément et qui peut en être régénéré. Les conditions mêmes de cette formation ne sont pas moins remarquables, car elle a lieu sous l'influence de l'électricité, influence qui fournit si souvent l'énergie complémentaire, nécessaires à la régénération des corps formés avec absorption de chaleur, tels que les oxydes de l'azote et l'acétylène. Les résultats auxquels je suis arrivé pour l'ozone ne démentent pas ces analogies.

L'auteur ayant oxydé de l'acide arsénieux comparativement avec de l'oxygène pur et de l'oxygène ayant subi l'influence de l'effluve électrique, a reconnu que la quantité de chaleur dégagée dans le second était beaucoup plus considérable que dans le premier, pendant le passage de l'acide arsénieux en acide arsénique.

L'ozone, dit-il, est donc un corps formé avec absorption de chaleur ; il dégage cet excès de chaleur dans les oxydations, ce qui rend compte de son activité supérieure à celle de l'oxygène ordinaire. Cet excès de chaleur ou d'énergie a été emmagasiné sous l'influence de l'électricité.

— Sur l'absorption de l'azote libre par les matières organiques à la température ordinaire, par M. Berthelot. — J'ai trouvé que l'azote libre est absorbé, à la température ordinaire, par les composés organiques sous l'influence de l'effluve électrique (décharge silencieuse). L'expérience est très-nette avec la benzine : 1 gramme de benzine absorbe en quelques heures 4 à 5 centimètres cubes d'azote, la majeure partie demeurant inaltérée. La réaction s'opère principalement entre la benzine électrisée, en vapeur ou sous forme de couches liquides très-minces, et le gaz azote. Elle donne lieu à un composé polymérique et condensé, qui se rassemble à l'état de résine solide, à la surface des tubes de verre à travers lesquels la décharge s'effectue. Ce composé, chauffé fortement, se décompose avec dégagement d'ammoniaque. Mais l'ammoniaque libre ne préexiste, ne se forme par l'effluve, ni à l'état dissous dans l'excès de benzine, ni dans les gaz ; ces derniers renferment d'ailleurs un peu d'acétylène, lequel apparaît constamment dans la réaction de l'effluve sur les carbures d'hydrogène.

— De l'origine des ferments organisés, par M. L. Pasteur. — Cette Note, nous dit M. Pasteur, est extraite d'un livre sous presse ayant pour titre : *Études sur la bière, ses maladies ; causes qui les provoquent. Procédé pour la rendre inaltérable. Avec une théorie nouvelle de la fermentation*. Comme nous enverrons ce volume à M. Blondeau, qui traite spécialement ces questions dans notre journal, nous ne dirons rien de la Note actuelle, sinon que M. L. Pasteur,

très-heureux, avec juste raison, de la confirmation que des savants de premier ordre viennent de donner à ses expériences et aux théories qui en découlent, en a profité pour demander à son collègue M. Frémy, quand paraîtra enfin ce fameux Mémoire annoncé depuis si longtemps et qui doit jeter des flots de lumière sur la question des ferments. M. Frémy vient de publier, dit-il, un livre, et je n'y ai pas trouvé le fameux Mémoire; mon collègue se borne à y déduire *à priori* de son hypothèse favorite, l'*hémiorganisme*, une suite d'opinions appuyées sur des ébauches d'expériences dont, à mon avis, aucune n'est amenée à l'état de démonstration.

M. Pasteur cite ensuite le dernier travail de Tyndall, dont nous avons donné un long extrait, et qui confirme tout ce qu'il a avancé, etc., etc.

Quand M. Pasteur a terminé ses questions, devant lesquelles M. Frémy est resté tout le temps silencieux, l'auteur de l'*hémiorganisme* rompt enfin le silence et s'exprime ainsi :

« Je ne répondrai pas à M. Pasteur, parce que les arguments qu'il me serait si facile de lui opposer se trouvent dans la brochure que je viens de publier chez mon éditeur, M. G. Masson, sous le titre de : *La génération des ferments;* j'aurai l'honneur d'offrir ce travail à tous mes confrères de l'Académie, qui pourront juger, avec les pièces du débat sous les yeux, de quel côté est la vérité. » On voit que M. Frémy s'en tire à bon marché. Renvoyons-le à ses travaux favoris de chimie minérale qui paraissent plus à sa portée.

— M. Alph. de Candolle communique les résultats d'une recherche qu'il a faite sur la question de savoir si l'âge d'un arbre influe sur l'époque moyenne de l'épanouissement de ses bourgeons.

— Sur le déplacement des raies dans les spectres des étoiles, produit par leur mouvement dans l'espace; par M. W. Huggins.

— Examen de l'action mécanique possible de la lumière. Etude du radioscope de M. Crookes. Note de M. A. Ledieu.

— Sur la création d'un Comité international pour l'exploration scientifique de l'isthme américain, au point de vue de l'étude d'un canal maritime; par M. Ferd. de Lesseps.

— Rapport sur plusieurs mémoires de M. Allard, relatifs à la transparence des flammes et de l'atmosphère et à la visibilité des phares à feux scintillants; par M. Ed. Becquerel.

— Sur les rapports qui existent entre la théorie des nombres et le calcul intégral; par M. E. Lucas.

— Sur les images photographiques obtenues au foyer des lunettes astronomiques; par M. A. Angot.

— De la loi de Dulong et Petit. Mémoire de M. A. Terreil.

— Sur les irrigations dans le midi de la France, et particulièrement dans le département des Bouches-du-Rhône; par M. S. A. Barral.

— Sur la durée de la sensation tactile; par M. L. Lalanne.

— Un nouveau Mémoire de M. Boiteau sur l'œuf d'hiver.

— Nouvelles Notes de M. J. Lichtenstein pour l'histoire des phylloxériens.

— M. le général Favé prie l'Académie de le nommer académicien libre à la place de feu M. Séguier.

— Éléments de la planète (162). Note de M. Rayet.

— Sur les équations linéaires du second ordre. Note du P. Pepin.

— Sur le développement en séries des fonctions $A't\,(x)$; par le P. Zoubert.

— Du nombre des points de contact des courbes algébriques ou transcendantes d'un système avec une courbe algébrique. Note de M. G. Fouret.

— Perfectionnements apportés à l'indicateur de Watt. Note de M. Mallet.

— Sur les inconvénients que présente l'emploi d'un câble en fils de cuivre comme conducteur du paratonnerre; par M. Francisque Michel.

— De l'influence de certains sels et de la chaux sur les observations saccharimétriques. Note de M. A. Muntz. — Le sucre de canne dissous dans l'eau possède un pouvoir rotatoire très-voisin de + 67. Ce chiffre a été établi d'une manière indiscutable, par MM. de Luynes et Girard; il sert de base à la détermination du sucre réel dans les essais saccharimétriques. J'ai observé cependant que ce pouvoir rotatoire était modifié par la présence de certaines

substances qui n'ont par elles-mêmes aucune action sur la lumière polarisée, ni sur le sucre. Tous les sels alcalins et alcalino-terreux sur lesquels j'ai opéré sont dans ce cas et tous, avec une intensité très-variable, ont pour effet d'abaisser le pouvoir rotatoire du sucre. Les sels qui ont le plus d'influence sont le borate de soude, le chlorure de sodium, le carbonate de potasse.

Quant à la chaux, dont l'action est assez marquée, il est utile d'appeler l'attention sur le rôle qu'elle pourrait jouer dans la fraude. En effet, la chaux introduite dans le sucre brut abaisse la déviation que donnerait le sucre seul, et en même temps augmente la proportion des cendres. Un sucre ainsi fraudé donnerait donc à l'analyse un rendement très-inférieur à son rendement réel et passerait, à tort, dans une classe soumise à des droits moins élevés. La chaux ainsi introduite s'enlèverait avant le raffinage par une opération très-simple, et le sucre reprendrait sa valeur réelle. Cette fraude, d'une exécution facile, pourrait passer inaperçue si l'on n'était prévenu; en effet, au moment de la dissolution du sucre dans l'eau, la chaux, se trouvant à l'état de sucrate soluble, ne laisserait aucun dépôt. On en reconnaîtrait aisément la présence en faisant passer dans la dissolution un courant d'acide carbonique. Le sucre de canne n'est pas le seul sucre dont le pouvoir rotatoire soit modifié par la présence de certains sels; en général, ce pouvoir rotatoire est diminué; quelquefois, cependant, il subit une augmentation. Ce sera le sujet d'un autre Mémoire.

— Sur un dérivé de l'éther acétylacétique, l'acide oxypyrotartrique. Note de M. E. Demarcay, présentée par M. Cahours.

— Combustion des matières organiques sous la double influence de la chaleur et d'un courant d'oxygène; par M. D. Loiseau.

— Métallisation des substances organiques, pour les rendre aptes à recevoir les dépôts galvaniques; par M. P. Cazeneuve.

— De l'action de la digitale comparée à celle des sels biliaires sur le pouls, la tension artérielle, la respiration et la température; par MM. V. Feltz et E. Ritter.

— Sur l'appareil vasculaire des Trématodes; par A. Villot.

— M. H. Pellet adresse une Note sur un procédé de dosage de l'acide sulfurique et des sulfates solubles au moyen des liqueurs titrées.

NOTE

SUR UN NOUVEAU PROCÉDÉ DE TITRAGE DES MATIÈRES ASTRINGENTES

Par M. Ferdinand Jean.

J'ai reconnu qu'en présence d'un alcali carbonaté les solutions des divers principes astringents absorbent la solution d'iode avec une énergie comparable à celle de l'arsénite de soude. Des essais nombreux m'ont prouvé que cette absorption se fait exactement en raison directe de la quantité de matière astringente mise en expérience, et que 1 partie en poids d'acide tannique absorbe 4 parties d'iode, pour former un composé que je n'ai pas encore étudié.

C'est sur cette action de l'iode sur les matières astringentes qu'est basé le procédé de titrage qui fait l'objet de cette Note.

La solution d'iode nécessaire pour titrer le tannin s'obtient en dissolvant dans l'iodure de potassium 4 grammes d'iode pur et sec, et en ajoutant à la solution de l'eau distillée en quantité suffisante pour faire un volume de 1000 centimètres cubes.

Pour établir le titre de la solution d'iode, on introduit dans un vase à précipiter 10 centimètres cubes d'une solution de tannin à $0^{gr}.1$ pour 100; on additionne de 2 centimètres cubes d'une lesssive de carbonate de soude à 25 pour 100 de ce sel cristallisé, puis, à l'aide d'une burette graduée, on fait tomber dans la liqueur alcalisée la solution d'iode jusqu'à ce qu'une goutte du mélange, prise avec l'agitateur de verre, et portée sur une feuille de papier amidonné, y produise une légère tache violacée, ce qui indique la présence de l'iode libre et le terme final de l'opération.

Le titre ainsi obtenu doit être corrigé, c'est-à dire qu'il faut retrancher du nombre de cen-

timètres cubes correspondant à 0gr.01 de tannin, le volume de cette solution qu'il faut employer en pure perte avant d'obtenir une réaction colorée sur le papier amidonné. Pour cela, on mesure 10 centimètres cubes d'eau distillée que l'on additionne de 2 centimètres cubes de la solution de carbonate de soude, puis on y verse la solution d'iode jusqu'à ce qu'on obtienne une tache sur le papier amidonné. Avec une solution d'iode contenant 4 grammes d iode par litre, la correction est ordinairement de 0cc.1 pour un volume de 10 centimètres cubes, mais la plus ou moins grande pureté du carbonate alcalin peut faire varier très-légèrement cette correction.

Pour 0gr.01 de tannin pur dissous dans 10 centimètres cubes d'eau distillée, il faut généralement employer 10cc.5 de la solution d'iode à 4 pour 1,000.

L'acide tannique, que j'emploie pour titrer la solution d'iode, s'obtient en maintenant au bain-marie à environ 80 degrés le tannin Pelouze; à cette température, une partie du tannin fond, s'agglomère en une masse grisâtre, spongieuse, qui renferme, avec la résine verte, toutes les impuretés du tannin. La partie pulvérulente constitue le tannin pur : 0gr.01 de ce tannin absorbe 10cc.5 de solution d'iode, tandis que la partie agglomérée (1) n'en absorbe que 9cc.3.

Sous l'influence de l'iode, les solutions alcalines de tannin, même lorsqu'elles sont diluées, prennent une coloration assez intense pour qu'il ne soit pas posssible de saisir nettement la coloration de l'iodure d'amidon si l'on additionnait la liqueur tannifère d'empois d'amidon ; c'est pourquoi j'ai recours à une feuille de papier à filtrer blanc, ordinaire, que je recouvre par frottement d'une légère couche d'amidon en poudre. Les touches faites sur ce papier, aveec une demi-goutte de liqueur contenant des traces d'iode libre sont absorbées immédiatement et laissent percevoir la coloration violette caractéristique, même quand la liqueur est très-colorée.

L'emploi d'une solution d'iode permettant de titrer très-rapidement et très-exactement le tannin, j'ai cherché à utiliser cette liqueur d'épreuve pour l'essai des matières astringentes et tannifères ; dans ce but, j'ai dû m'attacher à m'assurer si les matières extractives qui accompagnent le tannin dans les extraits végétaux sont sans action sur la solution d'iode.

Bien qu'on ait indiqué un grand nombre de procédés pour le dosage du tannin, l'étude que j'ai faite de ces procédés m'autorise à affirmer qu'il n'y en a pas un seul qui puisse être employé à contrôler les autres dans leur application à l'essai des matières astringentes. Ils donnent, pour la plupart, des résultats exacts lorsqu'on opère sur du tannin pur; mais, dès qu'on veut les appliquer à l'essai des matières astringentes naturelles, ils perdent leur rigueur parce qu'ils sont influencés plus ou moins par la présence des matières extractives.

Tout moyen de contrôle direct me faisant défaut, pour vérifier l'exactitude du nouveau procédé de titrage dans ses applications à l'essai des matières astringentes, je me suis borné à démontrer que, dans l'extrait aqueux de ces matières, ce sont seulement les acides tannique et gallique qui agissent sur la solution d'iode.

Pour cela, j'ai épuisé par 100 centimètres cubes d'eau distillée 1gr.515 d'une écorce de chêne qui, essayée d'après le procédé Hammer, renfermait 6.5 pour 100 de tannin, et j'ai effectué sur 10 centimètres cubes de cette décoction, renfermant par conséquent 0gr.01 de tannin, le titrage avec une solution d'iode dont 10cc.5 correspondaient à 0gr.01 de tannin pur. Si les matières extractives qui accompagnent le tannin avaient agi sur la solution d'iode, j'aurais dû employer plus de 10cc.5 de cette solution; or, dans trois essais, j'ai obtenu la réaction sur le papier amidonné avec 9cc.8 de la solution d'iode; je trouvai donc 5.92 pour 100 de tannin au lieu de 6.5 titre trouvé en employant le procédé Hammer. L'écart de 0.58 pour 100 qu'ont donné les deux procédés dans cette expérience doit être attribué aux matières colorantes qui ont été fixées par la peau, en même temps que le tannin, lors de l'essai par le procédé Hammer (2).

---

(1) A 80 degrés on sépare environ 40 à 42 pour 100 de matière agglomérée.

(2) La peau jouit en effet d'une grande affinité pour les matières colorantes. Lorsqu'on agite une décoction d'écorce de chêne avec de la peau en poudre, la décoction se décolore presque complétement et la peau prend la couleur du cuir.

Dans une seconde expérience, je traitai la même décoction d'écorce de chêne par un excès de peau en poudre. Après en avoir séparé par filtration la peau chargée de tannin, j'obtins avec 10 centimètres cubes de la décoction filtrée la réaction sur le papier amidonné lorsque j'eus employé 1^{cc}.7 de la solution d'iode, tandis qu'avant l'action de la peau il en fallait employer 9^{cc}.8; or, ces 1^{cc}.7 de solution d'iode correspondent à 1 pour 100 d'acide gallique, quantité moyenne de cet acide qu'on a signalée dans les écorces de France, car je me suis assuré que l'acide gallique cristallisé agit sur la solution d'iode exactement dans la même mesure que l'acide tannique.

L'acétate de plomb et l'acétate de cuivre précipitent complétement les acides tannique et gallique de leur solution. Avec le premier de ces sels on précipite en même temps la presque totalité des matières extractives d'une décoction astringente; mais, avec l'acétate de cuivre, ce sont seulement les acides bruns qui sont précipités en partie avec les acides astringents. J'ai donc pensé à utiliser ce sel pour m'assurer de la non-activité des matières extractives sur la solution d'iode. Dans ce but, on a traité une décoction d'écorce de chêne par un léger excès d'acétate neutre de cuivre, et le précipité de tannate et de gallate de cuivre a été séparé par filtration. La liqueur filtrée a été neutralisée par du carbonate de soude, puis filtrée de nouveau pour séparer le carbonate de cuivre. 10 centimètres cubes de la liqueur limpide, après avoir été additionnés de 2 centimètres cubes de la solution de carbonate de soude, n'ont demandé que 0^{cc}.1 de la solution d'iode pour produire la réaction colorée avec l'amidon. Ce résultat montre d'une façon irréfutable que les matières entractives n'agissent pas sur la solution d'iode puisqu'il n'a fallu employer de cette solution que la quantité qui aurait été nécessaire si l'on avait opéré sur de l'eau distillée, et, cependant, la liqueur séparée du tannate et du gallate de cuivre contenait la presque totalité des matières extractives.

Du reste, les solutions alcalines des matières astringentes absorbent l'iode avec tant de rapidité qu'il était fort douteux que les matières extractives pussent influencer la réaction. On voit que les résultats des expériences que je viens de rapporter s'accordent à prouver que ce sont seulement les acides tannique et gallique qui agissent dans la décoction d'écorce de chêne.

Lorsque le titre de la solution d'iode est établi, par rapport à un poids connu d'acide tannique pur, cette liqueur d'épreuve peut donc être employée en toute sécurité pour titrer les divers principes astringents, si l'on adopte, ainsi que l'ont fait les auteurs des procédés de dosage des matières astringentes qui ont été publiés, l'acide tannique comme type du principe actif des matières astringentes.

Mais, si l'on voulait faire des recherches très-exactes, il faudrait, pour chaque variété de matière astringente à étudier, établir le titre de la liqueur d'épreuve au moyen du principe astringent pur; par exemple de l'acide cachutique pour le cachou, de l'acide morintannique pour le *morus tinctoria*, etc.; car la solution d'iode agit sans doute, ainsi que les autres réactifs, dans des rapports différents sur les divers principes astringents.

Si l'on voulait doser séparément, dans les écorces de chêne, l'acide gallique et l'acide tannique, il suffirait de déterminer d'abord le volume de solution d'iode correspondant aux deux acides, puis, après avoir séparé l'acide tannique par la peau en poudre, de titrer l'acide gallique passé en solution. En retranchant du volume de la solution d'iode correspondant aux deux acides celui qui est afférent à l'acide gallique, on obtiendrait le *quantum* d'acide tannique. Le dosage de l'acide gallique contenu dans les écorces tannifères ne doit pas être négligé, car la proportion de cet acide varie suivant les espèces, les provenances, l'âge, etc. J'en ai trouvé jusqu'à 4.8 pour 100 dans une écorce d'Afrique, 2.8 dans une écorce exotique, et de 1 à 2 pour 100 dans les écorces de France. Les colorations plus ou moins foncées, les taches que produisent certaines écorces sur les peaux, doivent être attribuées à l'acide gallique et à la chaux qui reste dans les peaux après le travail en rivière.

La cherté croissante des écorces tannifères, la vente frauduleuse d'écorces à demi épuisées pour la préparation d'extraits, la richesse en matières astringentes variant avec l'âge, la provenance, l'époque de l'écorçage, etc., sont autant de raisons qui doivent engager les tanneurs à ne pas s'en rapporter seulement à l'examen physique des écorçons qu'ils achètent, mais à en faire l'essai chimique.

Le procédé de titrage que je propose ne nécessite pas d'appareils spéciaux, il est simple et rapide, et la liqueur d'épreuve peut être préparée de façon à ce qu'elle donne, non plus la richesse d'une écorce, par rapport à l'acide gallotannique, mais la quantité de matières tannantes réellement fixables par la peau.

Dans l'état actuel de nos connaissances sur le tannage, on est loin d'être fixé sur la nature des matières qui s'unissent à la peau pour former le cuir.

D'après M. Müntz, qui a publié sur le tannage (1) un Mémoire intéressant : « le cuir ne peut pas se représenter par de la peau, plus du tannin, avec ou sans soustraction d'eau, » et les résultats que ce chimiste a obtenus, en analysant la peau avant et après le tannage, lui lui font attribuer à la matière fixée par la peau « une composition essentiellement différente de celle du tannin, en ce qu'elle s'en distingue surtout par une proportion moindre d'oxygène et un excès d'hydrogène. Pour M. Müntz, pendant le tannage, le tannin se dédoublerait en produits de réduction et en matière tannante.

Les résultats analytiques obtenus par M. Müntz ne me paraissent pas justifier complétement les conclusions qu'il en tire. Il me semble, en effet, qu'il aurait fallu tenir compte des matières colorantes qui se sont fixées sur la peau pendant le tannage, et qui ont dû exercer une influence sur les résultats des analyses. Dans les conditions où M. Müntz s'est placé pour ses expériences, on peut admettre que le tannin se soit modifié dans la fosse ; mais, cette modification, cette réduction, ne me paraît pas être une condition *sine quâ non* de la formation du cuir, car si l'on agite une décoction d'écorces de chêne nouvellement préparée avec un excès de peau en poudre, on en sépare instantanément tout le tannin ; or, il est difficile d'admettre que dans ces conditions le tannin a eu le temps de se réduire, de se dédoubler « en produits de réduction et en matière tannante. »

D'ailleurs, en traitant du cuir de fabrication ancienne par de l'eau bouillante, j'en ai extrait 7.61 pour 100 de matières astringentes dont 2.38 pour 100 d'acide gallique. Un cuir de fabrication récente pris au sortir des séchoirs a cédé à l'eau 7 pour 100 de matières astringentes, dont seulement 1.5 d'acide gallique (2). Le tannin extrait de ces cuirs offrait tous les caractères de l'acide tannique, il donnait les réactions connues avec les sels de fer, les alcaloïdes, la gélatine, etc. ; ce qui ne vient pas à l'appui de l'hypothèse de M. Müntz.

Du reste, la principale objection à faire aux conclusions du travail de M. Müntz se trouve dans le mémoire que M. Reimer a publié sur la théorie du tannage. « M. Müntz, dit-il, déduit la décomposition de l'acide tannique dans les fosses, d'un tannin qui, par ses propriétés et ses produits de décomposition, diffère essentiellement de l'acide tannique du chêne, et, comme c'est cet acide qui existe dans les fosses, le tannin ne peut être pris pour base. M. Müntz a employé de l'extrait de tan, *dont la peau n'absorbe pas que l'acide tannique pur, mais aussi les corps étrangers*, » et M. Reimer admet que ces corps exercent une influence importante dans la fixation de la matière tannante sur la fibre, et « que ce sont eux précisément qui opèrent cette fixation. »

Comme on le voit par les courts extraits que je viens de mentionner, les travaux les plus récents sur le tannage n'ont pu parvenir à mettre en évidence la véritable nature des matières fixées par la peau pendant sa transformation en cuir. Il m'a paru rationnel, en présence de l'incertitude qui règne encore sur cette question, de prendre pour point de comparaison, non plus la quantité de tannin pur contenue dans les écorces, mais la quantité de matières tannantes fixables par la peau, et d'établir le titre de la solution d'iode d'après ce principe.

Dans ce but, j'ai déterminé soigneusement la quantité de matières tannantes contenues dans une écorce, par le procédé suivant : Dans une allonge, on a placé 20 grammes d'écorce de chêne réduite en poudre, et cette écorce a été épuisée complétement de ses principes solubles au moyen de 200 centimètres cubes d'eau chaude.

50 centimètres cubes de la décoction ainsi obtenue ont été évaporés à siccité, et le résidu

---

(1) *Annales de physique et de chimie*, t. XX.

(2) Ce résultat semble prouver que, dans le cuir, sous l'influence du temps, une partie du tannin se transforme en acide gallique. En prolongeant l'action de l'eau bouillante sur le cuir en poudre, j'en ai retiré jusqu'à 13 pour 100 de tannin. — Par simple macération dans l'alcool éthéré, j'en ai retiré 3 pour 100.

desséché à 110 degrés a été pesé ; il s'élevait à 13.4 pour 100 du poids de l'écorce. Puis, on a agité 100 centimètres cubes de cette même décoction avec un excès de peau en poudre (1), et au bout de dix à quinze minutes de contact, on a filtré.

50 centimètres cubes de la liqueur filtrée, soumis à l'évaporation, ont laissé un résidu s'élevant à 6.6 pour 100. En retranchant le second résultat du premier, on voit que cette écorce a abandonné à la peau 6.8 pour 100 de son poids de matières.

En épuisant par 100 centimères cubes d'eau 2 grammes de cette écorce, on a obtenu une solution renfermant $0^{gr}.136$ de matières tannantes. 10 centimètres cubes de cette solution (c'est-à-dire $0^{gr}.0136$ de matière tannante, plus l'acide gallique) ont absorbé 16 centimètres cubes de la solution d'iode, soit en faisant la correction de $0^{cc}.1$ par volume de 10 centimètres cubes ; $16 - 0,25 = 15^{cc}.75$.

Ces 15.75 correspondant aux matières tannantes et à l'acide gallique, il faut en retrancher le nombre de centimètres cubes afférents à l'acide gallique.

Pour cela, on a traité 50 centimètres cubes de la décoction contenant 2 pour 100 d'écorce de chêne, par un excès de peau en poudre, et l'on a titré, à l'aide de la solution d'iode, l'acide gallique passé en solution ; on a employé $2^{cc}.6$ de cette solution, soit après correction $2^{cc}.5$; retranchant donc $2^{cc}.5$ de $15^{cc}.75$, on aura $13^{cc}.25$, volume de la solution d'iode correspondant à 0.0136 de matières tannantes.

Avec une solution d'iode dont le titre est établi dans ces conditions, il devient facile de faire l'essai d'une écorce tannifère, et d'obtenir rapidement un résultat qui est l'expression vraie de la richesse de la matière astringente en principes utiles dans le tannage des peaux. Il suffit, en effet, d'épuiser par 100 centimètres cubes d'eau distillée 2 grammes de l'écorce à essayer, et de déterminer sur 10 centimètres cubes le nombre de centimètres cubes de solution d'iode correspondant aux matières astringentes, puis de séparer l'acide tannique par la peau, et de titrer l'acide gallique passé en solution. En retranchant du premier titre trouvé le volume de solution d'iode correspondent à l'acide gallique, et sachant que $13^{cc}.25$ de solution d'iode correspondant à 0.0136 de matières tannantes, on obtiendra par un calcul très-simple la teneur de l'écorce en principes actifs.

MACHINES A GLACE A ACIDE SULFUREUX (1)

Par M. Raoul Pictet.

Tous les pays situés entre l'équateur et une latitude d'environ 40° nord et sud jouissent, en général, d'hivers tellement doux et tempérés que la récolte de la glace naturelle y est impossible. En été, lorsque les chaleurs sont accablantes, on est obligé pour se procurer de la glace de la faire venir à grands frais de contrées plus froides, ou, le plus souvent, on s'en passe malgré le besoin urgent qui s'en fait sentir. Les machines à fabriquer la glace répondent donc à une nécessité de premier ordre dans les pays chauds. — Elles contribuent à rendre la vie plus facile, surtout au point de vue des vivres et de l'hygiène en général. Mais ces machines à glace donnent-elles tout ce qu'elles promettent? leur fonctionnement est-il régulier, commode, exempt de danger?

Telle est la question que les faits seuls peuvent résoudre.

(1) La peau en poudre s'obtient en fixant sur une planche, à l'aide de clous, un morceau de peau ayant subi toutes les opérations qui précèdent le tannage. On maintient à l'étuve à 110 degrés jusqu'à parfaite dessiccation, et on réduit la peau en poudre fine à l'aide d'une râpe. Cette poudre est mise en digestion dans une eau acidulée par l'acide acétique pour en retirer la chaux ; elle est ensuite lavée à l'eau distillée, puis exprimée fortement dans un linge et conservée dans un flacon bouché.

(1) Cet article important vient compléter le grand Mémoire que nous avons publié sur le froid et la glace. (Voir *Moniteur scientifique*, livr. 410, février 1876, p. 99)

Pour pouvoir donner un aperçu rapide et correct du rendement des machines à glace, nous les partagerons en trois catégories :

I. Les *machines à ammoniaque.*
II. Les *machines à éther.*
III. Les *machines à air comprimé.*

Jusqu'à l'année dernière, ces trois systèmes seuls ont fonctionné dans les pays chauds. — Passons-les en revue en spécifiant les avantages et les défauts de chaque système.

I. *Machines à ammoniaque.* — Ces machines sont basées sur le principe appliqué par M. Carré de la dissolution de l'ammoniaque dans l'eau : une dissolution saturée d'ammoniaque est introduite dans une chaudière que l'on chauffe jusqu'à 140 ou 150 degrés; l'ammoniaque se dégage sous une forte pression et va se liquéfier dans un condenseur baigné par un courant d'eau ordinaire; l'ammoniaque liquide s'écoule dans le réfrigérant où elle s'évapore, et retourne dans le liquide appauvri sous forme gazeuse; l'évaporation est la source du froid, qui peut être très-intense.

Pour que cet appareil fonctionne, il est indispensable que la première opération s'effectue, c'est-à-dire la liquéfaction de l'ammoniaque, dans le condenseur. Pour cela, il faut que la pression qui existe dans la chaudière corresponde à la tension des vapeurs d'ammoniaque, à la température de l'eau de condensation qui est d'au moins 30 degrés dans les pays chauds. La pression est alors de 15 à 18 atmosphères, pression énorme qui présente de graves dangers.

Sous une tension si forte, le gaz traverse les parois de fonte de 2 centimètres; les joints fuient, ne sont plus étanches, et l'ammoniaque disparaît rapidement de l'appareil. — Il faut donc renouveler constamment la solution alcaline, ce qui est fort onéreux. — De plus, le feu alimenté sous la chaudière provoque des dépôts sur le fond inférieur, et ces dépôts, s'épaississant de jour en jour, exposent la plaque du foyer à recevoir un coup de feu; les dangers d'explosion sont ainsi à redouter si une surveillance des plus actives n'est pas toujours en éveil.

Dans les pays tempérés et froids, l'eau de condensation ne dépasse guère 20 degrés, et la tension de l'ammoniaque ne monte pas au-dessus de 8 atmosphères; dans ces conditions, la machine Carré chemine bien et donne des résultats économiques; mais, dans ces mêmes contrées, la glace naturelle est abondante et le service rendu est par conséquent d'une valeur moindre.

II. *Machine à éther.* — Les Anglais ont utilisé les premiers l'éther sulfurique pour la fabrication de la glace. Une grande pompe pneumatique aspire les vapeurs d'éther qui se forment dans un réfrigérant tubulaire et comprime ces vapeurs dans un condenseur baigné dans de l'eau de puits. — L'évaporation peut ainsi congeler de l'eau contenue dans des bâches, tandis que la compression des vapeurs, et leur condensation dans le condenseur, rendent à l'eau du puits toute la chaleur enlevée à l'eau des bâches transformée en glace. Un conduit permet à l'éther condensé de rentrer dans le réfrigérant et d'y subir de nouveau la volatilisation.

Ces machines sont *beaucoup plus simples* que les machines à ammoniaque, mais elles sont encore *moins pratiques.*

D'abord, l'éther est un liquide peu volatil, qui ne donne que des tensions faibles à 4 ou 5 degrés de froid; cette tension varie de 4 à 8 centimètres de mercure, suivant la qualité de l'éther; en conséquence, on doit donner des dimensions considérables au cylindre de la machine pneumatique, pour aspirer un poids faible d'éther et produire une quantité restreinte de froid. On voit par là que toute la première moitié de la machine fonctionne avec un vide presque complet; mais si les joints, les parois des tubes ou le presse-étoupe du cylindre ne sont pas *parfaitement hermétiques,* l'air atmosphérique cherchera à pénétrer dans l'appareil, et dès que sa présence aura fait monter le manomètre, seulement de 1 ou 2 centimètres, l'évaporation de l'éther sera complétement arrêtée, de sorte qu'à la plus petite rentrée d'air, ces

machines sont hors de service. Un trou, gros comme une tête d'épingle, suffit pour paralyser près de la moitié du rendement normal.

Second inconvénient très-grave : l'éther n'est pas un corps chimique parfaitement stable. Sous l'action de changements d'état réitérés, de volatilisations et de condensations fréquentes, il s'acidifie et se transforme en des corps isomères moins volatils. On doit, par ce motif, changer fréquemment le liquide actif, ce qui est fort onéreux.

Enfin, les graisses dont on lubrifie le piston du cylindre font un mélange intime avec l'éther, mélange qui est transporté dans tout l'appareil et contribue également à paralyser la marche régulière.

III. — *Machines à air comprimé.* — Deux mots suffiront amplement pour faire le procès de ce système, de beaucoup le moins pratique, et qui a échoué dans tous les pays où il a été essayé.

Le principe est celui-ci : on comprime dans un grand cylindre de l'air à environ 3 atmosphères. Cette compression élève la température du gaz à environ 150 degrés. Un courant d'eau refroidit cet air, qui pénètre froid dans un deuxième cylindre, où il se détend de 3 atmosphères à la pression ordinaire. Le travail qu'il produit sur un second piston va en déduction du travail primitif, car les deux cylindres sont accouplés ensemble et actionnés par la même tige. — L'air qui se détend abaisse sa température et sort du second cylindre à environ 60 degrés de froid. On peut utiliser cet air pour faire de la glace ou rafraîchir des caves, des appartements, etc., etc.

Cette machine, pour fonctionner dans de bonnes conditions, exige : de grands cylindres et des pistons sans fuite et sans trop de frottement, une introduction parfaitement réglée dans le cylindre de détente, et des orifices, soupapes et clapets très-développés.

Ces conditions sont presque impossibles à réaliser en pratique; un piston de grande taille, cheminant dans un cylindre, sous une température de 50 à 60 degrés de froid, est une source énorme de frottements, car il n'est lubrifié qu'imparfaitement par de la glycérine. Un givre épais, produit par la solidification des vapeurs d'eau dans le cylindre de détente, est également une cause d'accidents et de trouble dans la marche. Enfin, le plus petit dérangement dans les soupapes d'aspiration ou de compression du premier cylindre coupe court à toute production de froid. Ces machines sont donc frappées d'impuissance et ne peuvent donner aucune solution pratique du problème industriel.

Cet aperçu rapide des trois systèmes principaux de machines à glace nous montre qu'une machine type doit réaliser plusieurs *conditions essentielles* :

1° Ne pas présenter de trop fortes pressions dans aucune partie de l'appareil.

2° Le liquide volatil employé doit être assez volatil pour qu'il n'y ait aucune rentrée d'air à craindre, c'est-à-dire que la pression soit au moins de 1 atmosphère pour équilibrer la pression extérieure.

3° Il faut avoir un système de compression qui n'exige pas l'introduction constante de graisses ou de matières étrangères dans la machine.

4° Il faut que le liquide soit stable, ne se décompose pas par les changements d'état réitérés, et n'exerce aucune action chimique sur les métaux dont est construit tout l'appareil.

5° Enfin, autant que possible, il faut que les dangers d'explosion et d'incendie soient écartés et que le liquide ne soit pas combustible.

Tels sont les caractères distinctifs d'une machine à fabriquer la glace présentant les conditions réclamées par la pratique.

Si l'on examine toute la série des liquides volatils étudiés avec un soin particulier par M. Régnault, on ne trouve qu'*un seul liquide* répondant aux desiderata du problème; ce liquide est l'*acide sulfureux anhydre* SO^2. En effet, ce corps est liquide sous la pression atmosphérique à une température de 10 degrés de froid (— 10 degrés) et ne donne pas des pressions supérieures à 4 atmosphères pour une température de 35 degrés de chaud. Ce liquide n'agit absolument pas sur les métaux ni sur les graisses; il n'est pas combustible et se trouve

être le moins coûteux de tous les liquides volatils connus. Par nos procédés de fabrication, nous pouvons le vendre au-dessous du prix de l'éther sulfurique.

Ainsi, en se servant du principe général de l'évaporation d'un liquide volatil pour produire le froid, et utilisant l'*acide sulfureux*, on obtient une machine qui donne des résultats constants en tous pays, et qui fonctionne d'une manière parfaitement mécanique et normale sous toutes les latitudes.

Voici en quelques mots le dispositif qui nous a paru donner les meilleurs résultats pour un type fabricant 250 kilogrammes à l'heure :

Une chaudière tubulaire en cuivre cylindrique a une longueur de 2 mètres et un diamètre de 35 centimètres.

Cent cinquante tubes de 15 millimètres la traversent dans toute sa longueur et se soudent par leurs deux extrémités aux deux fonds; cette première chaudière est le *réfrigérant*. On le dispose horizontalement dans une grande cuve de tôle qui contient 100 bâches de 20 litres chacune. Un liquide incongelable, de l'eau salée, est constamment chassé dans l'intérieur du réfrigérant au moyen d'une hélice. Ce liquide se refroidit à environ 7 degrés de froid pour une marche normale, et lèche dans son retour les parois des bâches où se trouve l'eau à congeler.

Dans l'espace réservé entre les tubes du réfrigérant, l'acide sulfureux liquide se volatilise, ses vapeurs sont aspirées par une pompe aspirante et foulante qui les comprime dans le *condenseur*. Ce condenseur est une chaudière tubulaire identique au réfrigérant : seulement, un courant d'eau ordinaire passe constamment dans l'intérieur des tubes, pour enlever la chaleur produite par le changement d'état gazeux en liquide de l'acide sulfureux, et par le travail de compression.

Un tube, muni d'un robinet de jauge réglé à la main une fois pour toutes, permet à l'acide sulfureux liquéfié de retourner dans le réfrigérant, pour y subir une nouvelle volatilisation.

L'acide sulfureux a la propriété exceptionnellement avantageuse d'être un excellent lubrifiant, de façon que le piston plein métallique qui fonctionne dans le cylindre de la pompe de compression n'a pas besoin de graissage. Ainsi toute introduction de matière étrangère dans l'appareil devient impossible.

Le travail nécessaire pour fabriquer 250 kilogrammes de glace à l'heure est au plus de 7 chevaux vapeur.

Un froid de 7 degrés dans le bain est plus que suffisant pour obtenir dans les bâches une congélation rapide et tout à fait économique.

Avec ces dispositions mécaniques, nous réalisons par conséquent les avantages suivants :

1° Nous n'avons jamais des pressions qui dépassent 4 atmosphères dans aucun pays chaud.

2° Nous n'avons jamais de rentrée d'air à redouter, puisque les pressions jusqu'à 10 degrés de froid sont supérieures à celle de l'atmosphère.

3° Nous avons un liquide volatil parfaitement stable, indécomposable et sans action chimique sur les métaux.

4° Nous supprimons tout graissage dans la machine.

5° Le liquide volatil employé est d'un prix très-bas et ne présente aucun danger d'explosion ni d'incendie.

6° Le prix de revient de la glace se rapproche infiniment du minimum théorique, et s'approche de 10 francs pour la tonne de glace.

Genève, le 15 janvier 1876.

Prix des machines à glace et acide sulfureux sans la force motrice — avec machine à vapeur les prix ci-dessous augmentent de 20 à 25 pour 100 environ.

Pour 25 à 30 kilogrammes de glace fournie à l'heure,				force de 1 cheval.....	10,000 francs.
— 100 à 125	—	—	—	force de 5 chevaux.....	18,500 —
— 250 kilogrammes		—	—	force de 10 —	32,000 —
— 500 et 1,000 kilogrammes		—	—	force de 20 ou 40 chev., 55 ou	80,000 —

NOTICE NÉCROLOGIQUE SUR CHARLES-ÉMILE KOPP

Par M. Frédéric Goppelsroeder.

LUE A LA SÉANCE DU 26 JANVIER 1876 DE LA SOCIÉTÉ DE MULHOUSE (1)

Messieurs et chers collègues,

J'ai la profonde douleur de vous entretenir, suivant l'usage consacré dans notre Société, de la perte que nous venons de faire de notre regretté et savant collègue M. Kopp, que tous, plus ou moins, nous avons connu, et dont le souvenir restera l'une des gloires de notre pays.

Charles-Émile Kopp, né à Wasselone, Bas-Rhin, en 1817, était l'aîné de neuf enfants. Son père, pasteur à Strasbourg, s'appliqua dès le début à diriger l'éducation de son fils vers les études théologiques; mais le jeune Kopp se sentait tellement attiré par les sciences positives, expliquées dans les cours de mathématiques, physique, chimie et philosophie au lycée de Strasbourg, que M. le pasteur Kopp comprit que c'était bien une invincible vocation qui se manifestait chez son fils, et il le laissa complétement libre de s'engager dans cette noble voie.

Dès l'âge de dix-sept ans, grâce à des aptitudes extraordinaires, au-dessus de son âge, Emile Kopp put remplacer pendant quelque temps, à titre de suppléant, son professeur de chimie et physique, M. Fargeaud, alors très-dangereusement malade.

A dix-huit ans, il obtint le diplôme de bachelier ès lettres et ès sciences, et fut agréé comme préparateur de chimie à la Faculté des sciences, et, plus tard, à l'École de pharmacie de Strasbourg.

C'est là que, sous l'excellente direction de Persoz, se développait la remarquable intelligence de notre collègue, dont la vivacité de conception, les connaissances approfondies en théorie et le développement tout particulier du sens pratique n'étaient pas les moindres qualités.

Bizarre coïncidence : son ami d'enfance et condisciple Würtz, fils du pasteur de ce nom, se vouait à pareille époque aux études chimiques et devint le célèbre professeur que Paris a le bonheur de posséder! (Et que l'Europe nous envie.)

En 1839, nous trouvons déjà Emile Kopp occupant la chaire de professeur de mathématiques, physique et histoire naturelle à l'École normale de Strasbourg; puis successivement, en 1843, celle de professeur de chimie à la Faculté des sciences en la même cité; en 1844, il est nommé chef des travaux chimiques à la Faculté de médecine de Strasbourg; 1847 le voit professeur agrégé de physique et, bientôt après, de toxicologie à l'École supérieure de pharmacie.

L'année suivante, en 1848, par suite du départ de Persoz, appelé à Paris en qualité de directeur du conditionnement des soies, Kopp dirige les cours de l'École de pharmacie et de la Faculté des sciences jusqu'à l'entrée en fonctions, en 1849, du successeur de Persoz, l'illustre Pasteur.

Dès cette époque, Émile Kopp se fait remarquer non-seulement comme professeur, mais aussi par divers travaux, parmi lesquels figure en premièrent ligne les deux thèses qu'il soutint en postulant le doctorat ès sciences; l'une intitulée :

Essai sur les causes de variation d'intensité des courants galvaniques;

Et l'autre :

Action des corps oxydants sur l'alcool.

En 1844, il fait connaître à l'Académie des sciences (*Comptes-rendus*, t. XVIII), dans son Mé-

(1) Une notice nécrologique a été lue aussi sur M. Émile Kopp, par M. Félix Leblanc, dans la séance du 24 mars 1876 de la Société d'encouragement de Paris. D^r Q.

moire sur les produits de la décomposition de l'*iodure d'éthyle, le phosphore rouge, ses propriétés et son mode de préparation*; quatre années après, Schrœtter en publiait les applications.

Dans le courant de la même année, Kopp faisait part à l'Académie des sciences de ses recherches sur le *Protosulfure de chrome*, obtenu par la réduction du *sulfate chromique anhydre* (*Comptes-rendus*, t. XVIII).

Enfin, et successivement jusqu'en 1848, paraissent divers autres travaux de notre ami, qui font mieux connaître certains produits jusqu'alors peu étudiés, tels que les *résines et les baumes naturels* (*Comptes-rendus*, t. XIX, XXI, XXIV et ₄III).

Mais chez Kopp l'étude de la science n'étouffa jamais les devoirs d'un ardent patriotisme.

1848 le voit prendre une part active aux événements politiques de cette année mémorable; il rêvait la possibilité d'une union politique et sociale, une république réunissant en son sein toutes les nations.

Kopp devient, à cette époque si tourmentée, président de la Société phalanstérienne du Bas-Rhin; il donne des cours publics sur l'économie nationale et sur le socialisme; il collabore avec la Société démocratique du Rhin; nommé en 1849 représentant du peuple à l'Assemblée législative, il se fait remarquer comme l'un de ses membres les plus actifs.

Pour avoir pris part à la « manifestation du 13 juin, » il se vit condamner à la déportation. C'est alors que M. Goldenberg, le même dont l'élection à l'Assemblée législative avait été énergiquement combattue par le démocrate Kopp, lui offrit un asile à Saverne; ce fut là que notre savant collègue s'appliqua pendant trois mois, outre ses études philosophiques et politiques habituelles, à des *essais sur le perfectionnement de la fabrication de l'acier*.

Quoique reconnu par nombre de personnes de la contrée, le secret de son asile ne fut jamais trahi.

C'est à ce moment que l'existence si tourmentée de notre ami commence à s'embellir. Son protecteur, M. Goldenberg, lui confie la main de sa fille aînée, femme remarquable par l'esprit et le cœur; et c'est avec elle qu'il va se fixer à Lausanne, où on l'appelait en qualité de professeur de physique, et où il se voit, une année après, investi de la chaire de chimie.

Promptement estimé à sa juste valeur, dans le milieu scientifique et libéral où il se trouvait implanté, Émile Kopp, peu de temps après, et pour n'en citer qu'une preuve, reçut le titre flatteur et honorifique de « Président de la Société artistique et littéraire de Lausanne. »

Mais sa carrière de professeur devait être encore une fois interrompue; survient le coup d'État du 2 décembre 1851, de funeste mémoire, qui exaspère ses sentiments patriotiques.

De concert avec six autres patriotes de son essence, il signe l'appel aux armes adressé au peuple français; ce qui lui valut un ordre d'expulsion de la Suisse.

Comprenant que la mesure de rigueur qui le frappe n'est que le résultat de son œuvre, Kopp, après avoir donné sa démission, quitte Lausanne, non sans avoir recueilli à son départ les témoignages touchants et unanimes d'estime et de sympathie des autorités locales, de ses collègues, de ses nombreux élèves et enfin de la généralité de cette population hospitalière.

C'est en Angleterre, dans l'importante manufacture de rouge d'Andrinople de Steiner, un compatriote, originaire de Ribeauvillé, que Kopp va se fixer après son brusque départ de la Suisse.

Dans ce milieu industriel considérable, nouveau pour lui, notre collègue voit ses facultés pratiques s'éveiller et se développer. Il poursuit ses recherches scientifiques et entreprend divers travaux remarquables dont quelques-uns n'aboutirent que plus tard. Toutefois, à cette époque, paraît entre autres de lui une méthode complète et avantageuse pour la *Préparation de l'acide arsénique*.

Mais, malgré l'ardeur qu'il déployait dans ses travaux journaliers, la nostalgie mordait au cœur notre patriote; et c'est avec une joie immense qu'il profita de l'amnistie de 1855 pour retourner dans sa belle France.

Sur ces entrefaites, la place de directeur du laboratoire pratique, à Paris, se trouvant vacante par suite du départ de son titulaire Gerhardt, appelé à Strasbourg, Kopp fut investi de ces fonctions qu'il abandonna vers la fin de 1856 pour seconder son beau-père, pendant un laps de trois années environ, dans les travaux compliqués de sa manufacture de grosse quin-

caillerie à Saverne, et ce, sans discontinuer ses travaux techniques et ses intéressantes recherches scientifiques.

Pendant la période comprise entre les années 1848 et 1870, Émile Kopp a publié de nombreux Mémoires, traitant de sujets bien différents les uns des autres (1).

En 1864, Émile Kopp fut atteint dans ses plus chères affections par la mort de sa femme, qui lui laissait quatre filles.

Après trois années consacrées aux regrets de celle qu'il avait perdue, il eut le bonheur de trouver dans la fille de son ami Bolley une nouvelle compagne, unissant aux plus belles qualités du cœur un esprit distingué, et qui devint pour ses filles une mère tendre et dévouée.

Mais notre collègue n'était pas destiné à toujours rester enfermé dans les limites exclusives de la pratique ; ayant commencé sa carrière par le professorat, il devait ainsi la terminer.

Lors de la fondation du Musée royal industriel de Turin, Kopp y fut appelé en qualité de directeur du laboratoire et professeur de chimie technique, et occupa ces fonctions de janvier 1869 à mars 1871.

Il trouva dans les vastes salles du ministère de la guerre un emplacement suffisant pour y établir un laboratoire spacieux et commode ; il installa dans les mêmes conditions son laboratoire particulier, dans lequel il admettait ses élèves les plus avancés.

Dès l'abord, ses cours, où assistaient des ingénieurs et des chimistes, ces derniers en minorité, furent peu fréquentés ; mais peu à peu y affluèrent des jeunes gens de toutes les parties de l'Italie, parmi lesquels, principalement, des commençants en chimie qui, grâce à la faculté d'assimilation extraordinaire propre aux gens de ce pays, se mirent rapidement au courant de la science qui leur était enseignée.

Kopp eut, à ses débuts dans ce pays, à lutter contre de grandes difficultés matérielles. Il passait les jours et même des nuits entières dans son laboratoire, obligé de se confectionner lui-même son outillage de ballons et cornues nécessaires à ses premières expérimentations. Il classa des collections de beaucoup de valeur, provenant de l'Exposition de Londres, et la magnifique collection métallurgique, créant lui-même à cette époque des collections sur l'industrie textile et chimique.

C'est au moment où, après avoir vaincu les plus grosses difficultés de langage et d'établissement, il commençait à recueillir le fruit de ses efforts, qu'il se vit appelé, par suite de la mort inopinée de son beau-père et ami Bolley, à venir le remplacer à Zurich, comme professeur de chimie à l'École polytechnique de cette ville.

Kopp quitta l'Italie, le cœur plein de tristesse, et son départ fut accompagné des regrets unanimes de ses élèves, ainsi que de ceux des nombreux auditeurs qui fréquentaient ses cours publics du dimanche, où il traitait particulièrement de la chimie des couleurs.

Le gouvernement italien lui conféra à cette occasion la distinction de commandeur de l'ordre de la Couronne de fer, dont il était déjà chevalier dès 1869.

Grâce au génie pratique extraordinaire de notre ami, les traditions de Bolley, sous l'influence de son successeur, ne pouvaient que s'amplifier ; il trouva à Zurich un noyau considérable d'étudiants en chimie de tous pays qu'il s'attacha et augmenta promptement, grâce à ses qualités naturelles attractives, ayant toujours prêts pour eux une bonne parole ou un bon conseil.

A Zurich également, les distinctions honorifiques vinrent au devant de Kopp. On le nomma président de la Société de chimie. On recourait à lui pour de nombreuses expertises, dans l'élaboration desquelles ses qualités de praticien et son expérience lui servirent puissamment, lui permettant ainsi de rendre de signalés services à l'industrie.

Le Conseil fédéral, en 1872, l'envoie à Vienne, pour représenter la Suisse, en qualité de membre du jury de l'Exposition universelle, et le rapport clair et exact qui en résulte, concernant l'industrie chimique, est publié par les autorités suisses.

C'est seulement vers la fin de son existence que notre regretté collègue se décida à élargir la sphère de ses travaux. Il publia les deux ouvrages classiques :

---

(1) Nous supprimons de cette notice la longue liste des travaux cités ; nous attendrons, pour la publier qu'elle soit tout à fait complète et que les sources soient indiquées très-exactement. Dr Q.

Traité des matières colorantes et *Manuel d'analyses chimiques industrielles.*

Il devint également collaborateur de Würtz pour son grand *Dictionnaire de chimie.*

Kopp opérait avec la plus complète minutie dans ses recherches ; et, loin de se laisser détourner de la science pure pendant la longue période d'applications pratiques qu'il traversa, il s'y consacrait chaque jour davantage, en en appréciant toujours plus la valeur.

Il fréquentait les cours de son ami Wislicenus, sur la chimie théorique et technique.

De même qu'il avait été l'un des premiers à communiquer aux autres, avec le feu sacré de la jeunesse, les nouvelles idées de Gerhardt, de même aussi il voulait, après une aussi longue séparation d'avec ses savants collègues, se tenir au courant des idées plus nouvelles de la chimie théorique.

Quiconque fréquentait Kopp reconnaissait rapidement en lui le praticien accompli doublé de toutes les ressources que, seule, donne la connaissance approfondie des sciences techniques.

Sa longue expérience des hommes et des choses en avait fait un esprit délié, prompt à concevoir et à exécuter ; et, lorsque l'on parcourt les nombreux travaux qu'il a légués à la science, dont il fut un si brillant adepte, on reconnaît toujours la méthode rationnelle et pratique qui fit de Kopp un guide si sûr pour les nombreuses industries qui eurent recours à ses lumières.

Toujours prêt à admettre la perfectibilité d'une science qu'il préconisait si ardemment, il entretint, sa vie durant, des relations empreintes de la plus franche cordialité avec les nombreux savants qui, comme lui, s'étaient voués aux sciences techniques.

D'un abord facile et paternel pour ses élèves, il leur inculquait généreusement une science qui avait été l'objet des efforts de toute sa vie; il les encourageait dans leurs recherches, leur facilitait leurs premiers pas, ne les perdait pas de vue dans leurs diverses tentatives, et était toujours prêt à les aider de son expérience et de ses nombreuses relations dans le monde industriel, lorsque ces jeunes gens, formés à ses principes, recherchaient des positions appropriées à leur savoir.

Dans la démonstration, Kopp ne visait pas la recherche de l'expression, mais seulement le mot juste qui dit le fond de la pensée, l'accompagnant toujours des preuves que son érudition profonde lui suggérait.

Industriel praticien par excellence, il n'admettait jamais que rien fût perdu ou à moitié utilisé ; et c'est en régénérant nombre de résidus ou matières incomplétement traitées en fabrication première, qu'il rendit les plus grands services aux nombreux industriels qui utilisèrent ses lumières et son bon sens pratique d'obsevation.

Puissamment secondé, dans sa longue carrière de recherches, par les deux aimables compagnes qui, successivement, partagèrent son existence tourmentée, lui évitant, dans la limite du possible, les soucis matériels de l'existence, pour laisser libre cet esprit fécond, Kopp a eu le bonheur de s'éteindre sans souffrance, le 29 novembre 1875, au milieu des siens, environné des témoignages unanimes de vénération et respectueuse sympathie de tous ceux qui l'ont connu.

Mais si Émile Kopp n'est plus au milieu de nous, son souvenir, au moins, Messieurs et chers collègues, restera gravé en lettres d'or dans l'histoire de la science; et certes, en citant le nom de Kopp, jamais plus opportune application de la devise antique n'aura été faite :

Labor improbus omnia vincit !

RENSEIGNEMENTS

École supérieure de l'industrie de Rouen.

Le Laboratoire de chimie de l'École supérieure de l'industrie de Rouen donne aux jeunes gens l'instruction théorique et pratique pour aborder les industries chimiques.

La durée normale des études est de deux ans, pendant lesquelles les étudiants suivent des

cours de chimie générale, minérale et organique, de chimie analytique, de chimie industrielle et un Cours de teinture et d'impression des tissus (250 leçons).

Les travaux pratiques prennent tout le temps que n'occupent pas les leçons.

L'organisation matérielle du laboratoire permet au professeur de faire travailler chaque élève en vue du but spécial qu'il peut se proposer.

Les jeunes gens qui veulent embrasser la spécialité du coloriste trouvent, dans un atelier disposé à cet effet, l'outillage et le droguier nécessaires pour répéter les opérations de la teinture et de l'impression des tissus.

S'adresser à M. A. Bernardini, directeur de l'École d'industrie, 20, place Saint-Godard, à Rouen.

Champ d'expériences de Vincennes.

CONFÉRENCES AGRICOLES DU DIMANCHE.

M. Georges Ville, professeur-administrateur au Muséum d'histoire naturelle, consacrera six conférences à l'exposition des applications les plus récentes de la science aux intérêts agricoles.

1er dimanche,	11 juin,	4e dimanche,	2 juillet,
2e —	18 juin,	5e —	9 juillet,
3e —	25 juin,	6e —	16 juillet.

A 2 heures très-précises.

Le champ d'expériences de Vincennes est situé à l'extrémité de l'avenue des Tribunes, près la redoute de Gravelle.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Librairie Georges Masson, place de l'École-de-Médecine, à Paris.

Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles ;

Par M. A. Wurtz, membre de l'Institut.

Ouvrage accompagné de 5 planches gravées à l'échelle, comprenant 17 figures, et de 29 échantillons de soie, de laine et de coton teints et fabriqués spécialement pour cet ouvrage. — Un beau volume grand in-8°, de 192 pages. — Prix : 15 francs.

Traité pratique de photographie au charbon ;

Par M. D.-V. Monckhover.

Un volume in-8°, de 104 pages, avec 12 gravures sur bois intercalées dans le texte.

Librairie Gauthier-Villars, éditeur, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris.

La Photolithographie, son origine, ses procédés, ses applications ; par G. Portier. — 1 vol. in-12, avec planches.

Librairie Muzard et fils, 26, place Dauphine.

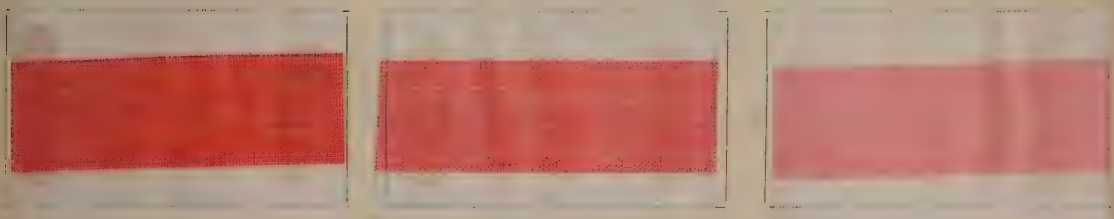
Guide pour l'achat et l'emploi des engrais chimiques ; par M. H. Joulie. — Cinquième édition, 1 vol. in-8° de 460 pages. — Prix : 3 fr. à la société des produits chimiques, 10 bis, quai de la Marne, à Paris (La Villette).

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

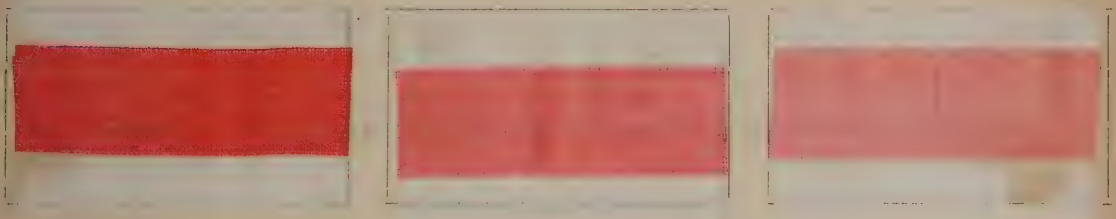
66555 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

ECHANTILLONS A L'EOSINE.

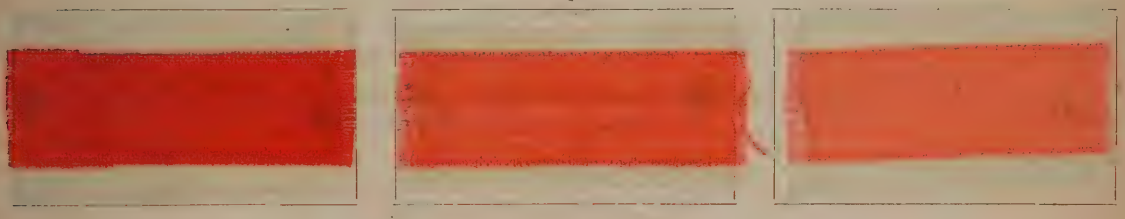
EOSINE FIXÉE AU PLOMB.



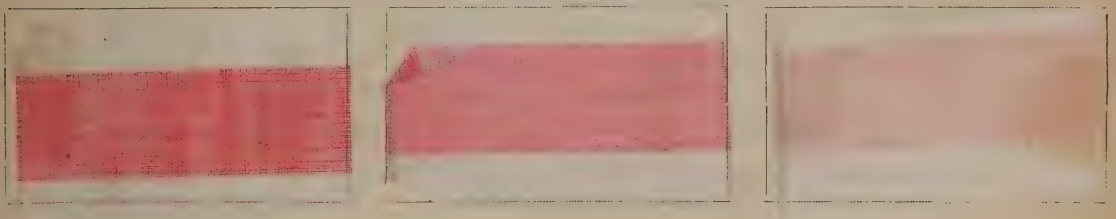
EOSINE FIXÉE A L'ALBUMINE.



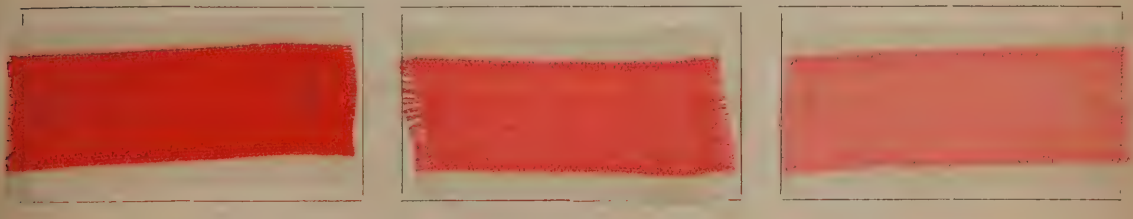
EOSINE IMPRIMÉE SUR LAINE.



PRIMEROSE IMPRIMÉE A L'ALBUMINE.



PRIMEROSE IMPRIMÉE SUR LAINE.



LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

416e Livraison. AOUT Année 1876

Avis aux Abonnés.

Nous avons l'honneur de prévenir nos abonnés de Paris qui n'ont pas acquitté le montant de leur abonnement pour 1876, que nous leur ferons présenter la quittance de **20** francs dans le courant de juillet-août.

Nous ferons également remettre à ceux d'entre eux qui n'ont pas retiré encore l'*Annuaire complémentaire du Moniteur scientifique* pour 1875-1876, ce petit volume, avec la quittance de **2** fr. **50** c., montant de ce supplément de publication. Quant à nos abonnés de province, nous les engageons à nous écrire de suite s'ils veulent l'*Annuaire*, et de nous envoyer comme supplément de prix un bon de 2 fr. 50 c., sur la Poste, à notre ordre, ou des timbres-poste pour cette somme. Notre traite leur sera présentée à partir de juillet.

SOMMAIRE

Pages.

L'acide salicylique dans l'industrie de la laiterie ; par MM. les docteurs Luigi Manetti et Giovanni Muso..... 755

Recherches sur la fermentation visqueuse ; par *feu* A. Commaille (Chapitre III. Suite et fin)..... 772

Etude sur le café ; par *feu* A. Commaille..... 779

Étude historique et chimique pour servir à l'histoire de la fabrication du rouge turc ou d'Andrinople (suite) ; par M. T. Chateau. 786

Les derniers progrès de l'industrie chimique (suite des *Rapports d'Hofmann*)..... 794

Aluminium et ses composés ; par M. Rud. Biedermann..... 794

Sur la constitution des dérivés de la benzine ; par M. E. Noelting.... 801

Sur une nouvelle classe de matières colorantes ; par M. Ch. Lauth. 833

Ferments et fermentations (suite) ; par M. Ch. Blondeau..... 835

Des différents modes d'action de la levûre de bière. — Fermentations acétique, lactique, butyrique..... 835

Pages.

Académie des sciences 847

Séance du 12 juin. — Critique expérimentale sur la glycémie. — Dosage du sucre dans le sang; par M. Cl. Bernard. — M. Berthelot. — Présentation de photographies solaires de grandes dimensions; par M. Janssen. — M. Leverrier et M. Cornu. — M. d'Abbadie. — M. Th. Du Moncel. — De quelques expériences nouvelles faites sur le radiomètre de Crookes; par M. A. Ledieu. — Sur l'ambre; par M. Reboux. — Nouvelle lettre de M. Alliès sur l'emploi du sulfure de carbone et expériences faites de son côté par M. Robart. — Candidature de M. Schützenberger pour la chaire de chimie du collége de France. — Nouvelles observations relatives à la présence du magnésium sur le bord du soleil; par M. Tacchini, etc., etc..... 847

Séance du 19 juin. — Critique expérimentale sur la glycémie. — Des conditions physiologiques à remplir pour constater la présence du sucre dans le sang; par M. Cl. Bernard. — Cause des mouvements dans le radiomètre de M. Crookes; par M. G. Govi. — Sur l'existence du mercure dans les Cévennes, par M. Leymerie. — La peste en 1876. Mesures prophylactiques; par M. le docteur Tholosan. — M. Pasteur fait hommage de son livre sur la bière. — M. Maumené écrit à l'Académie que la place du Collége de France lui irait comme un gant. — Sur l'analyse commerciale des sucres bruts; par MM. A. Riche et Bardy. — Les nouvelles matières colorantes de M. Lauth. — Sur le spirophore, appareil de sauvetage pour les asphyxiés; par M. Woillez. — Le minerai de nickel de la Nouvelle-Calédonie; par M. J. Garnier, etc. 850

Séance du 26 juin. — Élection de M. Saporta, comme correspondant dans la section de botanique. — Rapport de M. Resal sur un Mémoire de M. Lucas. — Procédé pour la fabrication de la soude de varech par lessivage endosmotique; par M. L. Herland. — Toujours le radiomètre de M. Crookes, jusqu'à M. l'abbé Moigno qui le fait tourner. — Sur l'emploi du chlorure de calcium dans l'arrosage des chaussées; par M. Houzeau. — Recherches expérimentales sur l'action de l'aniline introduite dans le sang, etc.; par MM. Felz et Ritter. — Sur les procédés d'enregistrement et de reproduction des couleurs; par M. Ch. Cros..... 853

Séance du 3 juillet. — Sur la fermentation de l'urine; par MM. Pasteur et J. Joubert. — Note de M. Ed. Becquerel sur la reproduction photographique des couleurs, d'après M. Cros. — Sur le nickel métallique extrait des minerais de la Nouvelle-Calédonie; par MM. P. Christofle et H. Bouillet. — Sur le mode d'emploi des sulfocarbonates; par M. J.-B. Jaubert. — État actuel des vignes soumises au traitement des sulfocarbonates de potassium, depuis l'année dernière; par M. Moullefert. — Expériences relatives à la destruction du Phylloxera; par M. Marion, au nom du Comité institué à Marseille par M. P. Talabot. — M. Tavignot signale le climat de l'Algérie favorable à la guérison du glaucome. — Action des hydracides sur l'acide sélénieux; par M. A. Ditte. — Sur une nouvelle méthode de substitution du chlore et du brome dans les composés organiques; par M. O. Damoisaeu. — M. Melsens renouvelle ses recommandations de l'iodure de potassium contre les préparations de plomb. — Nouvelle méthode d'alcoométrie; par M. Mauméné. — Recherche de la fuchsine dans les vins; par M. E. Jacquemin, etc., etc..... 856

Séance du 10 juillet. — Note au sujet d'une communication de M. Sace; par M. L. Pasteur. — M. de Lesseps présente le rapport sommaire de M. J. Roudaire sur une mer intérieure en Algérie. — Élection de M. Favé, comme académicien libre. — Sur les réactions du chlore sous l'influence du charbon poreux; par M. Melsens. — Sur la cristallisation du sucre; par M. G. Flourens. — Influence des forces physico-chimiques sur les phénomènes de fermentation; par M. Ch. Bastian. — Notices minéralogiques; par M. F. Pisani, et de la nécessité d'honorer les minéralogistes qui deviennent rares..... 861

Publications nouvelles 864

L'ACIDE SALICYLIQUE DANS L'INDUSTRIE DE LA LAITERIE (1)

Par les docteurs Luigi Manetti et Giovanni Muso.

La facilité avec laquelle s'opère la synthèse de l'acide salicylique au moyen de l'acide phénique et de l'acide carbonique, et la propriété que possède cet acide de se décomposer, sous l'influence de la chaleur, en ses produits constituants, ont conduit H. Kolbe et E. von Meyer à rechercher si l'acide salicylique ne possédait pas les propriétés antiseptiques de l'acide phénique.

Les résultats obtenus par ces expérimentateurs (2) ont pleinement confirmé leur supposition et ont encouragé le professeur Kolbe (3) à poursuivre ses recherches. C'est à lui que revient le mérite d'avoir su signaler aux industriels, aux médecins et aux hygiénistes, les cas dans lesquels l'acide salicylique aurait pu trouver une application utile (4), et d'avoir entrepris ces recherches générales qui devaient faciliter à ces derniers la tâche de féconder les conceptions du chimiste de Leipzig.

Les travaux publiés par W. Knop (5) et par A. Vogel (6), relativement à l'influence de l'acide salicylique sur la végétation des plantes chlorophyllifères et apochlorophyllifères, et relativement à la germination ; par Jul. Muller (7), relativement à l'effet que l'acide salicylique exerce sur l'activité de la salive et du suc gastrique ; ceux de C. Neubauer (8) et de H. Weidenbusch (9), sur la fermentation du moût et sur l'applicabilité de l'acide en question dans l'économie de la cave ; enfin les succès remarquables obtenus par l'emploi de l'acide salicylique dans la clinique gynécologique, chirurgicale et médicale, surtout à titre d'agent antipyrétique, et dans le traitement des affections contagieuses et discrasiques (10), démontrent incontestablement qu'il est un agent antizymotique très-puissant. Il arrête ou il paralyse la fermentation, il prévient l'évolution des mycètes et des champignons dans les corps qui offrent un *substratum* favorable à leur évolution ; il attaque la fonctionnalité des cellules végétales et retarde ou empêche la corruption des substances albuminoïdes. Il n'a pas d'odeur ; fortement étendu, c'est-à-dire à l'état de dilution qui suffit pour en faire usage, il n'a pas de saveur, et il ne présente absolument aucune propriété toxique.

Il est donc intéressant d'étudier si l'acide salicylique peut procurer également des avantages assez considérables pour en faire recommander l'emploi au praticien.

Nos études comprennent quatre séries d'expériences entreprises pour élucider l'influence de l'acide salicylique :

I. Sur la conservation du lait ;
II. Sur la séparation de la crème ;
III. Sur la conservation du beurre ;
IV. Sur la marche du phénomène de la caséification.

I. — Influence de l'acide salicylique sur la conservation du lait

Les expériences entreprises pour préciser cette influence ont été exécutées sur des volumes de lait variables depuis $^1/_{10}$ de litre jusqu'à 400 litres et davantage, à des températures com-

(1) D'après le *Bullettino dell'agricoltura* (8 juillet-16 septembre 1875).
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. X, p. 89.
(3) Tous les travaux de M. Kolbe et autres chimistes sur l'acide salicylique, dont l'auteur italien cite les journaux qui en ont rendu compte, ont paru *in extenso* dans le *Moniteur scientifique*, années 1874 et 1875.
(4) *Journal für praktische Chemie*, 1874, t. XI, p. 9.
(5) *Chemisches Centralblatt*, 1875, n° 1.
(6) *Idem*, 1875, n° 20.
(7) *Idem*, 1875, n° 7.
(8) *Idem*, 1875, n° 10.
(9) *Die Weinlaube*, 1875, n° 6.
(10) *Chemisches Centralblatt*, 1875, n^{os} 11, 20, 24.

prises entre 10 et 25° centigrades, et l'on a mélangé l'acide salicylique au lait dans le rapport de 1 partie d'acide pour 250-10,000 parties de lait. Nous parlerons plus loin de la méthode employée pour incorporer l'acide salicylique à ce liquide. Les expériences ont toujours été faites sur du lait trait depuis deux à quatre heures et transporté de localités distantes de 2-3 kilomètres, circonstance dont il faut tenir compte, parce qu'elle entrave l'efficacité conservatrice de l'acide salicylique.

Les résultats obtenus dans cette première série de recherches peuvent être résumés comme il suit :

1. — On a confirmé cette assertion de Kolbe : « La vertu conservatrice de l'acide salicylique dépend essentiellement de la température du milieu dans lequel on maintient le lait » (1).

Par exemple, l'acide salicylique, dans le rapport de $^1/_{10000}$, retarde de huit heures et davantage la coagulation du lait maintenu à 10° centigrades, surtout quand on opère sur des masses un peu importantes; dans le même rapport, il n'exerce plus d'action retardatrice notable, si l'on a conservé le lait à 25-30° centigrades, et si la quantité sur laquelle on opère est petite.

2. — Employé à la dose de $^2/_{10000}$, l'acide salicylique retarde en moyenne de douze heures la coagulation du lait maintenu à 18-20° centigrades, et de vingt à vingt-quatre heures celle du lait conservé à 12° centigrades.

3. — Dans le rapport de $^5/_{10000}$, l'acide salicylique retarde de deux à quatre jours la coagulation du lait conservé à 15-20 degrés centigrades, et de trois à cinq jours la coagulation du lait conservé à 12° centigrades.

4. — Dans le rapport de $^1/_{10000}$, l'acide salicylique conserve le lait liquide pendant un temps encore plus long; mais il communique au lait une saveur douceâtre, perçue par les palais délicats.

5. — La vertu antifermentescible de l'acide salicylique ne dépend pas seulement de la *température* et de la *quantité* de l'agent antifermentescible employé, elle tient aussi à un ou à plusieurs des facteurs suivants : *a.* constitution chimique du lait; *b.* temps écoulé depuis le moment où l'on a trait le lait jusqu'à celui où l'on a employé l'acide salicylique; *c.* conditions électriques de l'atmosphère. Autrement on ne comprendrait pas comment, par exemple, des échantillons de lait de 1 litre, traités le 15 mai par 0gr.5 d'acide salicylique et conservés à la température de 10-12° centigrades, se sont coagulés dans des laps de temps différents de ceux exigés par des échantillons de 1 litre de lait mis en expérience dans les mêmes conditions le 21 mai. Des études ultérieures permettront de mieux élucider ce point.

6. — Le 10 juin, on a mis dans deux verres 100 centimètres cubes de lait. A un échantillon B, on a ajouté 0gr.05 d'acide salicylique; à un échantillon A, une quantité d'eau correspondante à celle de la solution salicylée versée en B. On a couvert les deux verres (placés l'un près de l'autre sur une table de bois) avec une feuille de papier, et on les a abandonnés à eux-mêmes pendant vingt-quatre heures, à la température de 20-25° centigrades.

	A	B
Lactine au commencement.....	4.73 pour 100.	4.73 pour 100.
— au bout de vingt-quatre heures.	2.06 —	3.35 —
— consommée.....	2.67 —	1.38 —

Les deux échantillons étaient coagulés.

Le 13 juin, on a mis en expérience comme ci-dessus deux échantillons de lait A et B, mais en ajoutant à l'échantillon B $^1/_{10000}$ d'acide salicylique.

	A	B
Lactine au commencement.....	5.07 pour 100.	5.07 pour 100.
— au bout de vingt-quatre heures.	4.59 —	4.98 —
— consommée.....	0.48 —	0.09 —

(1) L'*acide borique* et le *borax* se comportent, à ce point de vue, comme l'acide salicylique.

Une autre expérience, instituée le 17 juin, a conduit aux mêmes résultats ; la quantité de lactine transformée en un temps donné est d'autant plus petite que la quantité d'acide salicylique employée est plus grande.

Le dosage de la lactine a été fait au moyen de la liqueur de Fehling dans le lait lui-même. Ce lait avait été préalablement soumis à l'ébullition pendant une heure environ, après addition de quelques gouttes d'acide salicylique.

7. — Des échantillons de lait, traités par $^1/_{500}$ et $^1/_{250}$ d'acide salicylique, avaient une saveur douceâtre prononcée ; ils ne permettaient pas de bien préciser le moment de la coagulation, et, coagulés, ils se présentaient comme une masse blanche, semi-liquide, d'apparence homogène dans toute son épaisseur, sans séparation apparente de sérum.

8. — Plus le lait se conserve pendant longtemps, plus il devient bleu ; la couche supérieure augmente de densité et finit par devenir le substratum d'une abondante végétation cryptogamique.

9. — Par l'effet de causes énumérées en 5, il arrive que des échantillons de lait traités par l'acide salicylique, dans le rapport, par exemple, de $^5/_{10000}$, se conservent liquides pendant quatre à cinq jours de plus que d'habitude. Dans les cas de ce genre, le lait, en général, ne se coagule pas dans toute la masse à la fois ; mais il commence par se coaguler un peu au-dessous de la surface de la crème ; l'épaisseur de cette première couche va ensuite en augmentant. Il arrive un moment où la masse coagulée finit par toucher le fond du vase ou par rencontrer un autre coagulum qui s'avance de bas en haut.

10. — Examinons maintenant quelle est la meilleure manière d'introduire l'acide salicylique dans le lait.

Il ne faut pas ajouter au lait de l'eau saturée d'acide salicylique à la température ordinaire, parce qu'on introduirait ainsi une quantité d'eau trop considérable. Il ne faut pas non plus introduire dans le lait la quantité voulue d'acide salicylique dissoute dans un peu d'eau bouillante, parce que le lait se coagulerait dans tous les points où viendrait à tomber la solution concentrée d'acide salicylique. Le professeur Moser, de Vienne (1), pense que le meilleur parti à suivre serait d'incorporer au lait l'acide salicylique tel qu'on le trouve dans le commerce, bien que, jeté sur le lait, cet acide, à cause de son état pulvérulent, ne soit pas baigné par ce liquide et qu'il se rassemble en grumeaux difficiles à détruire.

On opérerait une meilleure distribution en mêlant au lait l'acide en gros cristaux, tel qu'on l'obtient par le refroidissement lent d'une solution préparée en ajoutant à de l'eau bouillante le tiers de la quantité d'acide salicylique qu'elle peut dissoudre (2). Mais on ne trouve pas ces cristaux dans le commerce. Le professeur Moser dit qu'il faut se contenter de jeter sur le lait, à plusieurs reprises, l'acide en poudre aussi fine que possible (faire tomber sur le lait, par exemple, la poudre qui passe au tamis), en agitant continuellement le liquide. Ce serait la meilleure manière d'incorporer l'acide salicylique au lait. Depuis le commencement du mois de mai passé, nous avons eu l'occasion de constater qu'en mélangeant au lait *la poudre de cristaux* d'acide salicylique, on obtient sans conteste de bons résultats.

Il est impossible de concentrer la solution d'acide salicylique sans en élever la température, à tel point que la solution versée dans le lait y fait apparaître des grumeaux ; il suffit, au besoin, de verser peu à peu la solution encore chaude dans le liquide, en imprimant à ce dernier une agitation rapide et désordonnée.

Du reste, on peut obvier assez facilement à l'inconvénient signalé par Moser en dissolvant dans un peu d'eau bouillante la quantité voulue d'acide salicylique, puis en laissant l'eau tiédir et versant alors dans le lait l'eau-mère et les cristaux qui s'y sont déposés et en agitant vivement. Il n'y a personne qui n'ait à sa disposition un vase quelconque dans lequel on

(1) *Milch-Zeitung*, n° 136.

(2) L'acide salicylique se dissout dans 300 parties d'eau à la température ordinaire et dans 15-20 parties d'eau bouillante.

puisse faire cristalliser l'acide salicylique d'aspect farineux que l'on trouve dans le commerce. Ce ne sera certainement pas l'inconvénient signalé par le professeur Moser qui pourra limiter l'emploi de l'acide salicylique dans l'industrie de la laiterie.

On peut se procurer l'acide salicylique chez le docteur Quesneville, 12, rue de Buci, à Paris, dépositaire du véritable produit de l'inventeur, au prix de 60 francs le kilogramme, au détail, en flacons de 50 et 100 grammes (flacons perdus), soit à 3 francs et 6 francs chaque flacon. Au-dessus de 1 kilogramme, le prix est de 50 francs seulement. L'acide est, soit en poudre farineuse, soit cristallin. Quand on ne désigne pas lequel des deux acides on préfère, on envoie celui en poudre farineuse.

Si l'on voulait ajouter de l'acide salicylique à *1 litre* de lait dans la proportion de $^1/_{10000}$, on aurait à dépenser 2 centimes à peine pour cette addition.

II. — Influence de l'acide salicylique sur la séparation de la crème

Les expériences ont été faites avec du lait trait depuis deux à trois heures et transporté d'une distance de 2 kilomètres environ. Il provenait d'une seule étable. Avant de l'introduire dans les crémomètres Chevalier, on eut soin de bien agiter la masse. Quand on ne fit pas usage de la poudre de cristaux d'acide salicylique, mais de la solution, on ajouta à la masse du lait qui devait fournir l'échantillon de contrôle une proportion d'eau égale à celle introduite dans le lait d'épreuve. Les crémomètres, remplis de lait, furent abandonnés au repos pendant vingt-quatre heures, les uns à côté des autres, sur une plaque métallique. Le rapport de l'acide au lait varia, dans les diverses expériences, entre $^1/_{1000}$ et $^1/_{10000}$; la température de l'air ambiant varia de 10 à 28° centigrades. On traita cependant une masse de lait de 430 litres par 50 grammes d'acide salicylique.

Dans toutes ces recherches, on a pu constater que, dans les échantillons de lait salicylisé, il se forma une couche de crème égale à celle des échantillons non salicylisés ; l'acide salicylique n'exerce donc aucune influence sur la séparation de la crème, au moins dans les conditions où ces expériences ont été faites.

Cependant, tandis que la crème des échantillons de lait non salicylisés et conservés à une température supérieure à 15-20° centigrades présentait, au bout de vingt-quatre heures, un mauvais aspect, manquait de cohésion et était assez disposée à rancir, la crème des échantillons salicylisés était délicate, cohérente, douce, et présentait en somme tous les caractères de la crème fraîche et saine.

Nous croyons que l'importance de ces observations n'échappera pas aux praticiens. En effet, il suffit de remarquer que l'emploi de l'acide salicylique permet de conserver le lait liquide et doux pendant un temps relativement long, pour que la possibilité d'obtenir une séparation plus complète de la crème se présente à l'esprit, résultat assez important dans les pays où elle forme le principal ou presque l'unique produit de la laiterie, et dans la saison où le fromager est souvent forcé de trop hâter l'opération de l'écrémage, ce qui restreint évidemment le rendement en beurre et diminue l'homogénéité des fromages.

A ce point de vue, il est intéressant de remarquer qu'en opérant sur de grandes masses de lait, on peut réduire sensiblement la proportion d'acide à employer, sans modifier les résultats observés sur des masses plus petites traitées par des quantités d'acide relativement plus considérables. En ajoutant, par exemple, à 430 litres de lait, 50 grammes d'acide salicylique, nous avons conservé au liquide la même douceur que nous aurions pu lui garder avec 150 grammes de borax.

L'emploi de l'acide salicylique dans l'économie de la laiterie permet donc de réaliser une partie des avantages que possède le procédé de Swartz ; ce dernier n'est pas applicable dans tous les pays, le premier l'est partout. C'est au praticien qu'il appartient de décider quelle quantité d'acide salicylique il devra employer dans la condition spéciale où il se trouve, afin d'atteindre le but qu'il vise. C'est là un problème dont les données sont la masse de lait à conserver, la température à laquelle on le conserve, la durée du temps pendant lequel on veut maintenir cet effet et la perspicacité avec laquelle on emploie l'agent antizymotique.

III. — Influence de l'acide salicylique sur la conservation du beurre

Le beurre, généralement exquis, que l'on produit en Italie et spécialement dans la basse Lombardie, ne se fera connaître à l'étranger et ne paraîtra sur les grands marchés que lorsque sa conservation sera assurée. Ce comestible, dont la saveur est très-délicate, lorsqu'il vient d'être préparé, subit, dans la saison chaude, une altération si rapide qu'au bout de quelques jours il devient absolument impossible de le conserver comme beurre de table; le rancissement fait alors des progrès si rapides qu'il faut déconseiller l'emploi de ce beurre pour les usages culinaires. A ce sujet, il y a lieu de faire remarquer une négligence très-regrettable : dans d'autres pays, on apporte le plus grand soin à laver le beurre extrait de la baratte; en Italie, on omet complétement cette opération. On sacrifie ainsi pour un gain illusoire la conservabilité et le prestige du beurre italien, que l'on vend tout dégouttant de petit-lait et partant prompt à s'altérer.

Toutes les études ayant pour objet la découverte d'un agent que le praticien puisse mettre en œuvre pour exalter la conservabilité du beurre, sont donc pleinement autorisées; celles entreprises à Lodi ont donné des résultats qui ne manquent certainement pas d'intérêt.

1° Pour étudier l'influence de l'acide salicylique sur la conservation du beurre, on ne peut recourir au système qui consisterait à laver ce beurre et à le malaxer au milieu d'une solution saturée dudit acide à la température ordinaire, parce que la quantité qui s'incorporerait dans la masse du beurre serait trop inférieure à celle qui serait nécessaire.

2° Il résulte de mes expériences qu'il n'est pas avantageux d'introduire dans la baratte l'acide salicylique avec la crème. Il est facile de démontrer, à l'aide du chlorure de fer, que la quantité d'acide salicylique incorporée dans le beurre n'est pas suffisante pour influer sensiblement sur sa conservabilité.

3° Nous avons obtenu de meilleurs résultats en opérant de la manière suivante : Le 7 juin, nous avons introduit dans une petite baratte 4 grammes d'acide salicylique en suspension dans 2 litres d'eau; nous avons ajouté quelques morceaux de glace, et lorsque l'eau eut atteint la température de 13° centigrades, nous avons introduit par petites portions 1 kilogramme de beurre et nous avons fait agiter la masse dans la baratte pendant dix minutes. Le beurre extrait de la baratte et débarrassé d'eau, autant que possible, fut mis à côté d'un autre échantillon de 1 kilogramme, provenant de la même crème. On a conservé les deux échantillons dans un milieu dont la température variait entre 15 et 20° centigrades. Dès le 10 juin, l'échantillon non traité par l'acide salicylique répandait déjà une odeur de rance; le 18 juin, on pouvait constater l'altération du goût; elle était déjà assez sensible. Le 14 juin, on explora l'intérieur de la masse. L'échantillon salicylisé se trouvait encore en bon état; dans l'autre, la partie intérieure était altérée. Cependant, le beurre battu dans la baratte avec de l'eau perdant de sa consistance, il reste à voir si l'on ne peut pas préférer au mode d'emploi qui vient d'être indiqué d'autres manières de se servir de cet agent antifermentescible.

4° En nous appuyant sur les résultats des expériences instituées à la fin du mois de mai dernier et répétées en juin, nous pouvons affirmer qu'en incorporant au beurre un millième de son poids d'acide salicylique en poudre, on peut, à la température ordinaire, le conserver sain pendant une bonne semaine de plus que le beurre non salicylisé. Nous avons fait cette série d'expériences avec de la poudre de cristaux d'acide salicylique répandue à plusieurs reprises sur la masse du beurre (extrait de la baratte et lavé), pendant qu'on le malaxait. Il est inutile d'observer que la distribution de la poudre d'acide salicylique, aussi fine que possible, doit être uniforme dans la masse de beurre sur laquelle on veut qu'elle agisse.

5° En malaxant le beurre avec 2 millièmes de son poids d'acide salicylique, on obtiendrait des résultats encore meilleurs, en ce qui concerne la conservabilité; à la température de 15 degrés, on pourrait avec cette dose en retarder la corruption de quinze jours et même davantage; mais, dans ce cas, il prend une saveur un peu douceâtre, que les palais délicats perçoivent assez facilement.

6° Le 6 juin, nous avons introduit dans une petite baratte 2 litres d'eau contenant 4 grammes d'acide salicylique et 1 kilogramme de beurre frais en petits morceaux et nous avons agité pendant dix minutes. Le beurre extrait de la baratte et comprimé convenablement fut divisé en deux parties égales : l'une d'elles fut placée sur une plaque de fer-blanc, à côté d'un autre échantillon de $^1/_2$ kilogramme provenant de la même crème ; l'autre fut introduit dans une boîte de fer-blanc et recouvert d'une solution d'acide salicylique saturée à la température ordinaire. Ce second fut placé à côté d'autres échantillons dans une cave dont la température oscillait entre 15 et 18° centigrades. Le 15, l'échantillon non salicylisé témoignait d'un commencement de rancissement ; le 18, on constatait le même fait dans l'échantillon salicylisé et placé au-dessus de la plaque de fer-blanc ; le 8 juillet, on ne pouvait reconnaître encore aucune trace de rancissement dans l'échantillon placé dans la boîte et recouvert d'une solution d'acide salicylique, bien que, jusqu'au 28 juin, il fût resté dans un milieu à 25° centigrades.

7° Le 24 juin, nous avons mis dans deux boîtes de fer-blanc deux échantillons de $^1/_2$ kilogramme de beurre chacun ; l'un d'eux fut recouvert d'une solution saturée d'acide salicylique à la température ordinaire, et tous deux furent abandonnés à la température de 28° centigrades. L'échantillon non recouvert d'eau salicylisée était déjà un peu rance le soir du 30 juin ; celui recouvert d'une solution d'acide salicylique était encore sain le 6 juillet, jour auquel on mit fin à l'expérience.

Il résulte de ces essais que les meilleures méthodes à suivre pour appliquer l'acide salicylique à la conservation du beurre consistent à incorporer la poudre d'acide salicylique dans la masse du beurre, en en formant un mélange homogène dans la proportion de $^1/_{1000}$, ou mieux encore à recouvrir la masse de beurre introduite dans des récipients avec une couche de solution d'acide salicylique saturée à la température ordinaire. Il est très-certain qu'en réunissant les deux méthodes, on obtient des résultats encore plus satisfaisants.

8° Le beurre conservé pendant quinze à trente jours sous une couche d'eau salicylisée ne perd pas beaucoup de sa couleur ; mais l'odeur et l'arome, qui lui valaient d'être appréciés pour la table, disparaissent complétement. Mis dans la bouche, il n'y fond pas aussi vite que le beurre frais et ne se répand pas rapidement, comme ce dernier, sur la muqueuse buccale ; mais il produit une impression pâteuse qui n'échappe pas au dégustateur.

Cette observation nous permet d'affirmer que l'emploi de l'acide salicylique dans la conservation du beurre ne fournit pas un produit qui possède les qualités requises pour un beurre de table.

Pour conclure, si l'on pense que la facilité avec laquelle le beurre s'altère pendant la canicule est une véritable calamité pour nos producteurs et pour nos commerçants ; si l'on réfléchit qu'en incorporant au beurre $^1/_{1000}$ de son poids d'un corps chimiquement pur, comme l'acide salicylique, et en mettant la masse dans des récipients, sous une couche d'acide salicylique dissous dans l'eau, il est possible de la préserver longtemps du rancissement, il semble que l'on soit autorisé à recommander au praticien l'usage de l'acide salicylique pour la conservation du beurre, dans tous les cas où l'on ne peut disposer ni de caves ni d'eau dont la température soit inférieure à 5 ou 6° centigrades.

Quand on se propose d'expédier le beurre à de grandes distances, il est bon de le mettre dans des caisses de hêtre, après l'avoir mélangé avec $^1/_{1000}$ d'acide salicylique, et de placer sur le fond et sous le couvercle une toile épaisse imbibée d'une solution d'acide salicylique saturée à la température ordinaire, ou d'envelopper toute la masse dans une toile imbibée du même liquide antifermentescible (1).

---

(1) Le Suédois Joh. Gust. Swartz prépare de la manière suivante le beurre qu'il expédie à Londres et qui y est assez recherché. Après avoir extrait le beurre de la baratte, on l'étend dans un baquet, on le saupoudre de sel dans le rapport de $^1/_{100}$ et on le malaxe bien avec une cuillère (les mains ne devraient jamais toucher le beurre), de manière à éliminer la plus grande quantité possible de liquide. Puis on étend de nouveau le beurre dans le baquet, et on y répand un mélange de 3 parties de sel, $^1/_2$ partie de miel et $^1/_4$ de nitre, pour 100 parties de beurre, et l'on malaxe avec la cuillère de bois. On introduit ensuite le beurre dans

IV. — Influence de l'acide salicylique sur la caséification par la présure

Nous considérerons cette influence sous trois aspects : *a*. la promptitude de la coagulation ; *b*. la marche du phénomène de la caséification et la réussite du fromage ; *c*. le rendement en fromage.

a. Le lait se coagule à la température ordinaire, lorsqu'il contient 0.55 à 0.60 pour 100 d'acide lactique, et, à l'ébullition, lorsque cet acide représente 0.20 pour 100 de la masse du lait.

D'autres acides solubles agissent, comme on le sait, à la manière de l'acide lactique. L'action de la présure sur le lait étant facilitée par la présence des acides, on devrait, ce semble, admettre *a priori* que l'acide salicylique accélère la coagulation.

Cependant, il faut tenir compte d'une autre considération. La coagulation du lait par la présure est le résultat de l'action exercée sur la caséine de ce lait par un ferment particulier [que nous appellerons *caillon* (1)], à l'activité duquel s'associe dans des circonstances données celle de deux autres ferments organiques (*pepsine* et *ferment lactique*) également extractibles de la muqueuse gastrique des veaux et peut-être de tous les vertébrés (Hansen) (2). Or, les recherches de Kolbe, de Neubauer et de Knop ont démontré que l'acide salicylique affaiblit l'activité des ferments amorphes et des ferments à formes définies ; de plus, les recherches de Jul. Müller ont constaté que l'action saccharifiante de la ptyaline et que l'action peptonigénique de la pepsine (accouplée à l'acide chlorhydrique) sont abolies par la présence de l'acide salicylique en proportions données. Il restait donc à voir si cet acide n'exercerait pas aussi sur le *caillon* une action analogue à celle exercée sur les autres ferments. Pour décider la question, on a institué les expériences suivantes :

On a mis sur une ardoise ou sur une plaque de cuivre, l'un à côté de l'autre, deux verres dans lesquels on a versé un litre du même lait agité de manière à présenter en toutes ses parties la même composition ; dans un échantillon, on a introduit la solution d'acide salicylique (acide salicylique et lait $= {}^{1}/_{1000}$), et, dans l'autre, une égale quantité d'eau. Lorsque la température des deux échantillons (mesurée à un douzième de degré près) a été égale, on a versé simultanément dans les deux liquides 1 centimètre cube de présure liquide du docteur Turrini, de Vérone, et 3 centimètres cubes d'eau ; on a remélangé et on a laissé reposer le lait à la température du milieu (20.5° centigrades). Cette expérience a été répétée avec une plus ou moins grande quantité d'acide salicylique et d'agent coagulant, à diverses températures (13-28° centigrades), sur des échantillons de lait de diverses provenances. Il est bon de faire les expériences de ce genre à une température assez basse pour faire mieux ressortir éventuellement l'action accélératrice ou retardatrice de l'acide salicylique sur la coagulation.

Nous avons expérimenté aussi sur deux masses de lait : l'une de 430 et l'autre de 370 litres. Dans ces deux expériences, on n'eut pas naturellement d'échantillon de comparaison. Mais en tenant compte de la qualité et de la quantité de la présure mise en œuvre, de l'état du lait, du temps écoulé depuis qu'il avait été trait et en confrontant ces données avec celles établies avant et après l'expérience, il est possible et facile d'arriver à des conclusions péremptoires.

Le résultat constant de ces recherches, c'est que l'acide salicylique agit en *accélérant* la coagulation, et, par conséquent, en *favorisant* l'action de la présure. Cette action accélératrice se manifeste déjà dans des échantillons de 1 litre de lait à 25 degrés centigrades, traités par

---

des caisses de hêtre, carrées et neuves, qui sont restées pendant six jours pleines d'eau pure et qui ont été ensuite maintenues pendant deux jours pleines d'eau salée. Au fond de la caisse on dispose une petite couche de sel, puis on met le beurre bien tassé sur un linge de laine, et, enfin, on le recouvre d'un autre linge de laine, et par-dessus on étend une autre petite couche de sel. Au bout de quelques jours, la masse du beurre s'est un peu contractée et, par conséquent, éloignée des parois ; on remplit l'intervalle avec de l'eau salée, puis on ferme la caisse et l'on expédie (*Milch-Zeitung*, 1875, n° 119).

(1) Caglio.

(2) Voir *Jahresbericht über die Leistungen und Fortschritte in der Anatomie und Physiologie* ; Berlin, 1874, p. 132. — *Milch-Zeitung*, 1875, n° 133.

0gr.2 d'acide salicylique, en avançant de une à deux minutes la coagulation. Nous pouvons admettre que la coagulation des 430 litres de lait traités par 50 grammes d'acide salicylique a été accélérée de cinq à dix minutes, et celle des 370 litres de lait traités par 100 grammes d'acide salicylique, de dix à quinze minutes.

Il semble donc démontré que l'acide salicylique, au lieu d'entraver l'action du caillon par ses propriétés antifermentescibles, en exalte, au contraire, l'activité par ses propriétés acides, et ce, dans des échantillons de lait de réaction amphichromatique ou acide. On n'a pas institué d'expériences avec du lait alcalin.

b. Nous n'avons fait jusqu'à présent que deux expériences sur la marche du phénomène de la caséification et sur le succès de la fabrication du fromage de Lodi.

La première expérience eut lieu le 11 juin ; elle fut faite sur 430 litres de lait, auquel on ajouta, deux heures après que le lait eut été trait, 50 grammes d'acide salicylique. On mit le lait en chaudière cinq heures plus tard que de coutume. Il avait une saveur douce, une légère réaction acide, et présentait de faibles traces de cette odeur peu agréable qui caractérise le lait imparfaitement conservé. Après l'addition de la présure (55 grammes), il mit quelques minutes à se coaguler, ce qui ne serait pas arrivé avec un lait sain doué des mêmes propriétés organoleptiques auquel on n'aurait rien ajouté. Le coagulum fut mou, c'est-à-dire tel qu'on l'observe généralement, quand il se forme en présence d'une quantité sensible d'acide libre ; le fromage se présenta avec des caractères semblables. Cependant, au fur et à mesure qu'il se débarrassa de la grande quantité de sérum qui l'imbibait, et surtout sous l'influence de la salaison, il se resserra de telle sorte qu'aujourd'hui il ne laisse rien à désirer, quand on le compare aux fromages les mieux réussis.

Dans la seconde expérience faite pendant le mois courant, on ajouta 100 grammes d'acide salicylique à 370 litres de lait trait depuis deux heures. Le lait se conserva parfaitement ; mis en chaudière, il se coagula promptement sous l'action de la levûre ; l'opération de la déshydratation (la cuite) fut relativement courte et l'on eut un fromage merveilleusement réussi.

La question suivante se présente : l'acide salicylique exercera-t-il quelque influence sur la maturation des fromages fabriqués avec du lait salicylisé? Bien que les expériences directes nous fassent encore défaut, nous ne croyons pas nous tromper en répondant négativement à la demande formulée plus haut.

En effet, on peut déjà prévoir *a priori* qu'en ajoutant, par exemple, 100 grammes d'acide salicylique à 4 hectolitres de lait, on introduit dans le fromage une quantité d'acide trop petite pour produire des effets sensibles. On sait, en outre, que l'acide salicylique, si actif tant qu'il se trouve à l'état libre, perd toute activité dès qu'il est en totalité ou en grande partie accouplé à un radical quelconque. Nous avons essayé deux fois de faire bouillir, avec de l'eau pure ou additionnée d'acide chlorhydrique, 50-100 grammes de fromage préparé avec du lait salicylisé ; on a aussi recueilli l'eau perlant à la surface du fromage sous l'influence du sel ; on a filtré, concentré et essuyé le résidu avec du chlorure ferrique. Nous n'avons jamais pu observer que des traces incertaines d'acide salicylique.

c. Le phénomène de la *caséification* par la présure ordinaire offre la plus grande analogie avec celui de la *digestion gastrique* des albuminates en général et de la caséine du lait en particulier.

J. v. Liebig, dans son dernier opuscule (1), a parfaitement défini la *digestion*, au point de vue chimique : le phénomène de la transformation des substances colloïdes (albumine, caséine, gélatine, amidon, gomme) de l'alimentation en substances diffusibles.

Cette transformation est souvent précédée par la coagulation de l'albuminate dissous : c'est ce qui arrive avec la caséine du lait et les diverses espèces de légumine qui sont dès le commencement précipitées par le suc gastrique.

La précipitation de la caséine du lait dans l'estomac des mammifères qui comptent déjà quelques jours de vie doit être attribuée à la *pepsine*, dont l'activité se rattache à la présence simultanée, dans l'estomac, d'une quantité déterminée d'acide chlorhydrique libre (*acide*

(1) *Ueber Gæhrung, über Quelle der Muskelkraft und Ernæhrung*, 1870, p. 116.

chlorhydropeptique de A. Schmidt). Brücke a observé, en effet, que le lait *neutre*, de même qu'il ne se coagule pas par l'addition de pepsine *pure*, se conserve liquide par addition d'une quantité d'acide chlorhydrique correspondante à celle du suc gastrique, et il a exprimé l'opinion que la coagulation du lait tient à la fermentation de la lactine, fermentation qui, en présence des graisses du lait, s'accomplit assez rapidement dans le suc gastrique, en faisant croire à la présence dans ce suc gastrique d'un autre ferment différent de la pepsine (1).

O. Hammersen (2) a démontré que la pepsine, inactive sur le lait neutre, est, au contraire, très-active sur le lait de réaction acide ; elle peut en produire la coagulation en quelques minutes.

Les albuminates qui parviennent dans l'estomac à l'état de précipitation (physiologique) et ceux qui y présentent primitivement cet état se transforment, au moins en partie, en une substance très-diffusible dite *peptone* ou *albuminose*, laquelle est conduite par les vaisseaux chylifères dans la masse du sang, après avoir revêtu, dans la traversée des cellules épithéliales, tous les caractères de l'albumine coagulable (3).

On a cru que tous les albuminates, dans la digestion gastrique et pancréatique, donnaient naissance à une seule peptone, toujours identique à elle-même, quelle que fût la substance mère d'où elle dérivât ; mais les recherches récentes de Kistia Kowsky (4) ont conduit à des résultats contraires. Entre l'albuminate primitif et la peptone qui en dérive, il existe des produits intermédiaires connus sous les noms de parapeptones, métapeptones et dispeptones. Selon les études de Wittich, ces corps, qui se forment en quantité plus ou moins grande, par défaut de pepsine, manquent lorsque la pepsine est en quantité suffisante. Ils disparaissent graduellement lorsqu'on ajoute de la pepsine. L'action de cette substance ne peut donc pas être assimilée à un phénomène de scission proprement dit, dont les produits ont une importance bien déterminée ; elle a pour effet le passage graduel d'une substance de l'une à l'autre forme, et si les termes intermédiaires restent tels quels, c'est seulement parce que l'action de la puissance transformatrice est moins intense. Le caractère transitoire de cette action transformatrice n'est qu'une des nombreuses raisons qui nous ont amené à rejeter la théorie de M. Hammarsten sur la caséification par la présure.

La caséine du lait, introduite dans une quantité convenable de suc gastrique, y forme d'abord une solution opaque, puis se coagule, pour se redissoudre ensuite et former une couche supérieure transparente et un dépôt inférieur de 20 pour 100 de dispeptone, 78 pour 100 de métapeptone et de peptone, et 2 pour 100 de parapeptone.

Le lait que l'on met en chaudière, et spécialement celui qui est destiné à fournir du fromage maigre, contient une certaine quantité d'acide lactique qui s'y est formé en vertu de l'activité du ferment lactique que le lait contient depuis le moment où il a été trait. En ajoutant de la présure ordinaire, on introduit dans la masse trois autres ferments, que Hammarsten a pu trouver à l'état aqueux, acide ou glycérilique, dans la muqueuse. L'un est la *pepsine*, inactive, dit-on, sur le lait neutre, mais très-active sur le lait acide ; un autre, que nous appellerons *caillon* (*caglio*), fait cailler le lait même faiblement alcalin ; le troisième est un *ferment lactique*.

Pendant le séjour du lait en chaudière, soit avant la coagulation, soit pendant la déshydratation du coagulum, il doit se produire et il se produit en effet constamment de l'acide lactique. Ce ne sont pas du moins les conditions de température qui font défaut à la fermentation lactique.

Si maintenant on réfléchit que l'eau seule favorise déjà la formation de la peptone, à 50 de-

---

(1) *Manuale di Fisiologia ad uso de'medici e degli studenti* ; par le docteur E. Oehl, t. II ; Milan, 1870, p. 573.

(2) *Om mjælk-ystningen och de dervid verksamma fermenterna i magstem hinnan. Upsala lækareförenings forhandl.*, 1873, t. VIII, p. 63 et 86.

(3) Hoppe-Seyler, *Ueber den Ort der Zersetzung von Hiweiss und andern Nährstoffen im thierisch. Organismus. Pflüger's Arch.*, 1873, t. VIII, p. 399.

(4) *Centralblatt für Agricultur Chemie*, 1875, p. 103.

grés centigrades, sans préjudice de la véritable peptone (Meissner, Oehl); si l'on considère que l'acide lactique non-seulement partage avec l'acide chlorhydrique et les autres acides la propriété de transformer les albuminates en syntonine, mais qu'il peut aussi peptoniser à lui seul les albuminates; si l'on réfléchit enfin que l'acide digesteur *lacto-peptique* agit dans la chaudière pendant la caséification, on ne sera plus tenté de croire que l'on doive rencontrer dans le sérum de lait, convenablement traité, les réactions qui caractérisent les peptones, et que l'on y puisse trouver des corps intermédiaires entre la caséine et sa peptone. De même que, parmi les produits avancés de la digestion des albuminates, nous avons la leucine, la tyrosine, l'inosite (1), etc., de même il se trouve effectivement dans le sérum du lait et dans le fromage à peine formé un de ces corps qui se rencontrent dans les liquides parenchymateux de l'organisme.

La *digestion gastrique* et la *caséification* sont pour nous deux phénomènes symétriques; les différences que l'on observe dans les résultats définitifs ne sont pas des différences d'espèces, mais des différences d'intensité. Les albuminates des aliments ordinaires sont *pour la plus grande partie* transformés en peptones et absorbés; ceux qui abandonnent le corps ne représentent qu'une petite partie de la protéine de l'aliment ingéré. Les albuminates du lait sont *pour la plus grande partie* caséifiés; la quantité d'azote du sérum du lait ne représente ordinairement dans la fabrication du *gruyère* que $^1/_3$ à $^1/_4$ de l'azote du lait primitif, proportion supérieure à celle admise jusqu'à présent.

Pour des raisons faciles à comprendre, il ne peut se produire dans la chaudière de peptonisation aussi intense que dans l'estomac et dans l'intestin; il suffirait de citer la moindre efficacité de l'acide lactique comparée à celle de l'acide chlorhydrique et le défaut d'absorption des peptones au fur et à mesure qu'ils se produisent, ces peptones existant déjà dans le lait lui-même et faisant croire à l'existence d'un ferment peptonigénique dans la mamelle. (On sait qu'une observation identique à celle-là a conduit Gorup-Besanez (2) à isoler des graines de vesces un ferment diastatique et peptonigénique.

Si les faits sont réellement tels que nous les avons esquissés, il est évident qu'en transportant dans le champ de la fromagerie tout ce que savent les physiologistes relativement aux causes qui favorisent ou qui entravent la digestion gastrique des albuminates, on doit en tirer pour la pratique de la caséification d'importants renseignements.

Or, on sait que les acides peu solubles ne sont pas peptonisants. Les recherches du physiologiste Jul. Müller ont en outre démontré que l'acide salicylique à faibles doses affaiblit ou abolit l'activité de la ptyaline et de la pepsine; à la dose de $^1/_{1000}$, il entrave la force digérante de la pepsine, au point de la réduire à $^1/_4$ de ce qu'elle était; à $^1/_{250}$, il détruit l'activité digérante de la pepsine. (L'innocuité de l'ingestion de doses relativement fortes d'acide salicylique s'explique donc facilement.) Il était permis de penser que l'emploi de l'acide salicylique dans l'économie de la laiterie n'étant pas contre-indiqué (car cet acide n'affaiblit pas l'activité des ferments coagulateurs et ne suscite pas de phénomènes anormaux), devait sinon augmenter considérablement le rendement en fromage, au moins ne pas le diminuer beaucoup (3). (Le rapport de l'acide salicylique au lait ne permettait pas d'attendre une augmentation considérable.

Les nombreuses expériences entreprises pour décider la question et que nous allons rapporter démontreront péremptoirement que nous ne nous étions pas trompés.

Nous avons en effet entrepris de nombreuses recherches pour déterminer si l'addition d'une quantité donnée d'acide salicylique au lait à coaguler par la présure n'augmenterait pas le poids du coagulum sec.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1873, p. 1279.

(2) *Chemisches Centralblatt*, 1875, n° 7.

(3) On sait que l'activité du suc gastrique est affaiblie par la présence d'un grand nombre de substances, parmi lesquelles la *bile* occupe un des premiers rangs. Des recherches spéciales nous apprennent que la bile (de réaction légèrement alcaline), extraite de la poche qui la contient dans le veau, quelques heures après l'abatage, n'entrave pas la coagulation du lait par la présure ordinaire.

Les opérations furent conduites comme il suit. On introduisit dans quatre verres à précipité quatre quantités égales (50 centimètres cubes) de lait prises successivement dans des échantillons préparés à cet effet. Le lait *a* fut coagulé avec 1.25 pour 100 en volume d'acide acétique concentré, dilué dans quatre volumes d'eau ; dans les trois autres, on versa un excès ($^1/_4$ de centimètre cube) de présure Turrini. Le lait *b* fut jeté sur le filtre, lorsque le coagulum eut acquis de la consistance et se fut bien séparé du sérum jaune citron ; au lait *c* on ajouta, avant d'y introduire la levûre, une quantité donnée d'acide salicylique, et l'échantillon *d* ne reçut aucune espèce d'addition. Ces deux derniers (*c*, *d*), rapidement coagulés, furent mis dans l'étuve à 36-39° centigrades et on les y laissa de deux à six heures, en brisant de temps en temps le coagulum avec une baguette de verre. Lorsqu'on ajouta à l'échantillon *c* une solution d'acide salicylique, on eut soin d'introduire dans les autres une quantité d'eau correspondante, avant de les traiter par la levûre. Les *coagulums* mis sur le filtre furent tous lavés avec la même quantité d'eau (200 centimètres cubes) à la température ordinaire. Inutile de dire que la coagulation eut lieu dans tous les échantillons à la même température.

Le coagulum, lavé à l'eau et détaché du filtre, après avoir été bien égoutté, fut mis dans une capsule de porcelaine, laissé quelques heures en macération dans l'alcool, bien fractionné, puis porté à l'ébullition à plusieurs reprises avec de l'alcool concentré, puis avec de l'éther, pendant qu'on agitait continuellement la masse. Le liquide de lavage fut décanté sur un filtre, sur lequel on jeta en dernier lieu la masse bien lavée. Cette dernière fut ensuite détachée du filtre, placée sur un verre de montre, séchée à l'étuve à air à 115° centigrades et pesée.

En opérant de la manière indiquée, on obtient des résultats satisfaisants ; on peut aussi laisser pendant plusieurs heures le coagulum à 120-125° centigrades, sans qu'il perde sa blancheur. Mais si l'on néglige de bien briser le coagulum obtenu avec la présure, si l'on n'épuise pas complétement la masse par l'alcool bouillant, en y ajoutant ensuite de l'éther, les grumeaux se condensent en petits grains durs, difficilement pénétrables par l'éther, et la substance retient des quantités notables de lactine et de graisse. De même, si l'on ne laisse pas bien égoutter la caséine précipitée par les acides, avant de la traiter par l'alcool, elle forme une espèce d'émulsion qui ne filtre pas ou qui filtre difficilement.

Au plan expérimental esquissé plus haut, on introduit alors quelques variations : on en versant $^1/_2$ centimètre cube d'acide lactique sirupeux dans l'échantillon *d*, après la coagulation, ou en le soumettant au traitement primitivement indiqué, non pas en même temps que les autres, mais après avoir laissé passer douze, dix-huit à vingt-quatre heures, afin de mieux laisser avancer la maturation du lait (éclairci ou non) et d'en expérimenter les effets sur le poids du coagulum. Toutes les fois que l'on ajouta de l'acide lactique, le coagulum se transforma, après un temps variable, en une *masse analogue au chyme*, tout à fait incohérente, à tel point qu'il était difficile d'échapper à l'idée qu'il s'agissait d'un phénomène analogue à celui de la digestion gastrique.

Mais il ne suffisait pas de peser et de comparer les poids des divers coagulum pour en tirer des conclusions légitimes, il fallait encore voir si les différences de poids observées ne pouvaient pas provenir des diverses quantités de cendres qu'ils devaient vraisemblablement contenir. A cet effet, après avoir pesé la substance, on la calcinait dans une capsule de platine, de manière à brûler le carbone aussi complétement que possible, pour avoir des résultats comparables. Eu égard à la constitution des cendres qui pouvaient se produire, il n'y avait pas lieu de craindre de porter la température au rouge vif.

Il est évident que le traitement par lequel on obtient la plus petite quantité de protéine sur le filtre doit fournir un sérum plus riche en matière azotée, et que, si, à la quantité de protéine restée sur le filtre (moins les cendres qu'elle pourrait contenir), on ajoute celle passée dans le sérum, on doit obtenir dans tous les échantillons des nombres sensiblement égaux. La détermination de cette dernière fut entreprise aussi pour des raisons indépendantes de l'utilité de contrôler les résultats obtenus par les pesées.

Pour doser les substances organiques azotées du sérum, on évapora à siccité ce sérum (en même temps que les eaux de lavage) dans une capsule de porcelaine contenant de la poudre de kaolin calcinée ; on recueillit dans l'acide sulfurique titré l'ammoniaque produite par la

combustion et l'on multiplia la quantité d'azote obtenue par 6.39 (1). Les résultats ainsi obtenus, bien qu'ils ne soient pas très-exacts, ne cessent pourtant pas d'être comparables entre eux. On a résumé dans le tableau suivant (V. le tableau ci-contre) les résultats obtenus dans quelques-unes des recherches en question.

Ces résultats, très-éloquents par eux-mêmes, peuvent se passer de commentaires.

Il restait à voir comment se passaient les choses dans la caséification en grand.

Nous sommes partis de cette supposition : S'il s'opère réellement dans la chaudière, pendant le phénomène de la caséification, une transformation des albuminates non diffusibles en peptones diffusibles et en produits intermédiaires entre la caséine et sa peptone, il aurait dû se trouver, à égalité de volume de sérum *filtré*, une plus grande quantité d'azote dans le sérum extrait de la chaudière à la fin de l'opération, que dans le sérum extrait après avoir donné le premier *tacco* ou après avoir reversé avec la *crémette* (2) la partie supérieure du coagulum de formation récente.

Dans le lait salicylisé, pensions-nous, la différence aurait dû être moins grande que dans le lait non salicylisé. Les dosages exécutés ont donné les nombres suivants. Les nombres inscrits au-dessous de *a* se rapportent au sérum extrait de la chaudière au début, et ceux inscrits au-dessous de *b* se rapportent au sérum ôté de la chaudière à la fin de l'opération. (On tient compte de l'eau évaporée pendant ladite opération.) Les quantités se rapportent à 100 centimètres cubes de sérum à la même température.

	I		II		III			
					a		*b*	
	a	*b*	*a*	*b*	1er dosage.	2e dosage.	1er dosage.	2e dosage.
Azote.....	0.155	0.154	0.168	0.157	1.129	0.135	0.137	0.132
					0.132		0.134	

Ces résultats, empruntés à la caséification en grand, sont évidemment contraires à notre supposition. Dans le lait non salicylisé, on n'a pas observé de différence appréciable entre la quantité d'azote du *sérum du coagulum* et du *sérum du fromage*; dans le lait salicylisé, le sérum du coagulum a été plus riche en azote que le sérum du fromage. Il est donc nécessaire de conclure :

1° Ou bien que l'on ne peut soutenir l'idée, défendue par nous, de l'analogie entre la digestion gastrique et la caséification ;

2° Ou bien que l'on peut admettre en général l'analogie indiquée, mais que nous sommes partis de bases insuffisantes pour en apprécier exactement le sens;

3° Ou que le phénomène déjà signalé de métamorphose des albuminates du lait en substances analogues à celles formées pendant la digestion gastrique s'opère pendant la *purge* (*lo spurgo*) en même temps que la coagulation d'une quantité donnée de caséine non précipitée par la présure.

La seule connaissance même des notions les plus élémentaires relatives au mode d'action de la présure devait nous aider à élucider ce point. En admettant, avec MM. F. Selmi (1857)

---

(1) Nous n'avons adopté que provisoirement ce multiplicateur empirique de 6.39, c'est-à-dire que nous ne nous en servirons que jusqu'au moment où la nature et la composition centésimale des corps organiques azotés du sérum du lait aura été bien établie. L'emploi de ce multiplicateur suppose que ces derniers contiennent une quantité centésimale d'azote égale à celle de la caséine [15.16 de N. pour 100 (*a*)] ; mais les recherches récentes de R. Maly et de Kistiakowsky ont démontré qu'il en est un peu autrement. W. Knopp (*b*), dans ses récentes études sur les albuminates, accorde à la caséine, *calculée exempte de soufre*, une quantité d'azote égale à 15.86 pour 100 et un poids moléculaire égal à la moitié de celui de l'albumine, dont la composition centésimale est égale à la sienne.

(2) *Crémette*, espèce de plat en bois, à bords tranchants. En italien, *panaruola*.

(*a*) *Traité d'analyse zoochimique*, par Gorup-Besanez, traduit par le docteur Gautier; Paris, 1875. p. 98.
(*b*) *Chemisches Centralblatt*, 1875, p. 427.

TABLEAU **démontrant l'influence antagoniste exercée par l'acide salicylique et par l'acide lactique dans le phénomène de la caséification par la présure ordinaire.**

	I				II				III			IV			V			VI			VII		
			Acide salicylique 1/500. 3 heures à l'étuve.	3 heures à l'étuve.			Acide salicylique 1/500. 3 heures 1/2 à l'étuve.	3 heures 1/2 à l'étuve.	Acide salicylique 1/1000. 4 heures 1/2 à l'étuve.	4 heures 1/2 à l'étuve.		Acide salicylique 1/2000. 6 heures à l'étuve.	Laissé *mûrir* pendant 24 heures, puis 6 heures à l'étuve.		Acide salicylique 1/2000. 6 heures à l'étuve.	Laissé *mûrir* pendant 12 heures, puis 6 heures d'étuve.		Acide salicylique 1/2000. 4 heures à l'étuve.	Laissé *mûrir* pendant 12 heures, puis 6 heures d'étuve.		Acide salicylique 1/1000. 6 heures d'étuve.	1/2 centimètre cube d'acide lactique, 6 heures d'étuve.
	a	*b*	*c*	*d*	*a*	*b*	*c*	*d*	*b*	*c*	*d*	*b*	*c*	*d*	*b*	*c*	*d*	*b*	*c*	*d*	*b*	*c*	*d*
Protéine restée sur le filtre.....	1.360	1.422	1.350	1.147	1.321	1.308	1.248	1.135	1.330	1.270	1.107	1.363	1.116	0.833	1.402	1.198	0.977	1.458	1.349	1.092	1.474	1.278	0.8[illegible]
Cendre y contenue....	0.000	0.102	0.041	0.029	0.000	0.117	0.086	0.025	0.109	0.086	0.000	0.099	0.045	0.000	0.122	0.089	0.007	0.116	0.090	0.022	0.076	0.061	0.0[illegible]
Substance organique pure (*a*).....	1.360	1.320	1.309	1.127	1.321	1.191	1.162	1.110	1.221	1.184	1.107	1.274	1.065	0.833	1.280	1.109	0.970	1.342	1.259	1.070	1.398	1.217	0.835
Protéine du sérum (*b*).	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0.331	0.490	0.632	0.415	0.510	»	0.486	0.652	1.015
Somme (*a* + *b*).....	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	1.611	1.599	1.602	1.757	1.769	»	1.884	1.869	1.870

et O. Hammarsten (1874), que la levûre agit sur le lait instantanément, même lorsqu'il n'y a pas immédiatement condensation de la masse liquide, on peut constater ensuite :

1° Que lorsque le fromager reverse avec la crémette la portion supérieure du coagulum, le sérum prend d'abord un aspect laiteux ou plus ou moins trouble, et se clarifie peu à peu pendant la période de la purge, preuve suffisante qu'il se dépouille d'une autre partie des substances qui le coloraient ;

2° Que, lorsque, après l'opération susdite, on prend du sérum avec la crémette et qu'on l'abandonne à lui-même pendant quelque temps, il dépose en abondance des flocons de matière coagulée ;

3° Que, en le jetant immédiatement sur le filtre et en recueillant avec soin le liquide qui dégoutte au commencement, on découvre qu'il dépose de nombreux flocons, tandis que la portion restée sur le filtre se coagule fortement ;

4° Que le poids du coagulum formé par la présure depuis l'instant où on l'introduit dans le lait jusqu'à la séparation spontanée et visible du sérum est en proportion de la température du lait (1), comme le démontrent les expériences suivantes, faites sur des échantillons de 50 centimètres cubes de lait écrémé.

	LAIT COAGULÉ A		LAIT COAGULÉ A	
	23°.9 centigrades.	42 degrés centigrades.	24°.2 centigrades.	41.8 centigrades.
Poids du coagulum desséché à 115° centigrades.	1.460	1.655	1.484	1.783
Cendre contenue dans ce coagulum.....	0.117	0.132	0.141	0.176

5° Que le sérum, à la fin de la caséification, ne précipite plus à froid par l'acide acétique ou lactique ; mais qu'il présente le phénomène de la précipitation fractionnée entre 68 et 100° centigrades. (F. Selmi.)

Ces faits nous semblent suffisants pour mettre hors de doute que l'*action coagulatrice* de la présure sur le lait se complète en un laps de temps relativement long ; qu'elle est graduelle et *cumulative* ; qu'elle est d'autant plus lente à coaguler toute la substance précipitable par elle que la température est plus basse, la quantité de levûre plus faible, etc., et que, quand le lait s'est déjà condensé dans toute sa masse, l'action coagulatrice de la présure sur le lait n'est pas encore épuisée, mais qu'avec le temps et l'élévation de la température une nouvelle quantité d'albuminate contribue à augmenter la masse du fromage.

On comprend donc qu'en jetant le sérum sur le filtre, après avoir donné le premier *tacco*, et en déterminant l'azote dans le liquide filtré, on n'agit pas d'une manière propre à décider la question dominante dans la question qui nous occupe, parce que le liquide filtré contient de la protéine qui sera encore précipitée dans les phases ultérieures du phénomène de la caséification.

Quoi qu'il en soit, l'égalité de la quantité d'azote du sérum, après le premier *tacco* et au terme de la caséification ; la considération que les deux produits subalternes de la caséification (*fiorito* et *mascarpa acida*) peuvent conserver un rapport varié non-seulement entre eux, mais aussi relativement à la quantité de fromage obtenu, ou même faire entièrement défaut, et l'opinion, aujourd'hui admise, qu'ils procèdent de la précipitation, sous l'influence de la chaleur, d'une substance formée pendant le cours de la caséification, nous a conduit inopinément à jeter un rayon de lumière sur les phénomènes que l'on observe au cours de la caséification.

Il est certain que l'égalité d'azote observée par nous dans deux cas différents et la légère inégalité observée dans un troisième (lait salicylisé) sont des faits de pur hasard qui n'ont par eux-mêmes aucune importance, ni une constance nécessaire ; ils sont coordonnés à une loi générale (que nous formulerons bientôt) dont ils ne sont qu'un mode particulier de mani-

(1) Ces expériences confirment celles exécutées sur le même sujet par C. Besana (*Atti della Società italiana di scienze naturali*, t. XIV, fascicule 1er, 1871).

festation. En variant le degré de maturité du lait, la quantité de présure, l'intensité du feu, la durée du phénomène de la caséification, le régime de la traite, etc., on devra nécessairement observer un changement dans le rapport indiqué ; ce rapport devra s'établir d'une manière conforme à la résultante de l'action simultanée et combinée des facteurs précédents (1). C'est ainsi qu'avec le même lait, on peut obtenir non-seulement des fromages de poids différent, mais aussi des fromages au milieu desquels se produiront des phénomènes de fermentation de caractère différent.

Nous avons aussi institué des recherches relatives à l'action peptogénique de la levûre en présence d'une solution de caséine calco-phosphatée, préparée selon les indications de M. Hammarsten ; mais comme, dans ses recherches, l'acide salicylique n'a pas été mis en jeu, nous devons renoncer à en publier les résultats dans ce Mémoire.

On pourrait croire que, pour constater si l'acide salicylique exerce une influence sur le rendement en fromage, il suffirait de déterminer le poids de fromage obtenu, par exemple, de 100 litres de lait salicylisé ou non. Mais de semblables résultats ne peuvent être pris en considération dans des expériences où l'on exige la plus grande exactitude possible, parce que la caséine n'est pas la seule partie du lait qui serve à la formation du fromage, mais que l'eau, les graisses, l'acide lactique, les sels, etc., concourent dans une mesure variable à produire cet effet. Il faut pourtant noter que, dans trois de ces expériences, dans lesquelles l'acide salicylique n'a jamais été employé en proportion plus grande que $^1/_{3700}$, on n'a pas observé d'augmentation dans le rendement en fromage ou que cette augmentation a été négligeable.

Les résultats expérimentaux et les considérations qui précèdent autorisent et légitiment les conclusions suivantes :

1° Le phénomène de la caséification avec la présure ordinaire est synthétiquement comparable à celui de la digestion gastrique des albuminates.

2° Pendant le phénomène de la caséification, l'acide lactique qui apparaît en quantité considérable fait redissoudre et passer dans le sérum tous les sels (phosphates) que la protéine tenait en dissolution dans le lait, et qui ont été précipités et enchaînés par la coagulation.

3° *En même temps* se manifeste un phénomène de métamorphose de la protéine du lait, qui conduit une partie des albuminates coagulés à prendre de nouvelles propriétés avec l'état soluble. Cette métamorphose est due essentiellement à l'acide lacto-pectique. La quantité variable de cet acide, le degré d'agitation de la masse coagulée, etc., sont les causes qui influent sur la transformation susdite.

4° Après la coagulation apparente du lait, toute la protéine précipitable par la présure n'est pas encore coagulée ; mais pendant que la température s'élève et que l'opération progresse, la présure précipite une nouvelle quantité de protéine.

5° Deux phénomènes opposés sont donc en jeu dans le cours de la caséification : il y a, d'une part, précipitation ultérieure de la protéine ; il se produit, d'autre part, un appauvrissement indéfini, sous le rapport des sels, et une transformation partielle du coagulum en produits solubles. Ces deux phénomènes ne se produisent pas parallèlement pendant l'opération de la purge ; mais la période de décroissance du premier coïncide vraisemblablement avec la période d'accroissement du second.

6° Les substances qui, employées à doses convenables, favorisent ou entravent la digestion gastrique, diminuent ou exaltent le rendement en fromage.

7° L'acide salicylique, versé dans le lait à caséifier, dans le rapport de $^{2\cdot4}/_{10000}$, n'augmente pas sensiblement le rendement en fromage, comme il n'entrave pas sensiblement (aux doses indiquées) la digestion gastrique.

L'étude des relations entre la digestion gastrique et la caséification, relations que nous ve-

(1) Il peut y avoir trois cas : $a = b$; $a > b$; $a < b$.

nons d'indiquer incidemment, ouvrira un nouvel horizon à la théorie de la fabrication du fromage et tracera aux chimistes occupés de cette théorie un plan dont l'adoption permettra d'arriver, avec la moins grande dépense de temps et de fatigue, à la solution définitive des nombreux problèmes que présente son art.

Des expériences instituées à Thun, sous la direction de M. Schatzmann, ont démontré (toutes circonstances étant égales, d'ailleurs) qu'on obtient un plus fort rendement en fromage, en caséifiant le lait avec l'extrait de présure liquide, qu'en le caséifiant avec la présure préparée selon les anciennes méthodes. Et le docteur Antonio Turrini (de Vérone), fondé sur des observations dont la valeur n'est pas douteuse, affirme aussi que l'emploi de la présure liquide (et celle de Turrini est certainement une des meilleures) est recommandé principalement par le plus grand rendement en fromage qu'elle procure, sans préjudice des autres raisons.

Ces faits ne sont plus une énigme pour nous; ils s'expliquent facilement quand on réfléchit au mode de préparation des présures liquides. Elles contiennent, à égalité de *caillon*, une quantité de *pepsine* beaucoup plus faible que celle de la présure ordinairement employée. C'est pourquoi, bien que l'on ne puisse soutenir, si ce n'est dans des limites relativement restreintes, que le rendement en fromage diminue avec l'augmentation de la quantité de pepsine introduite dans le lait, on comprend cependant qu'une présure avec de la pepsine doit donner un moindre rendement qu'une présure exempte de pepsine ou en contenant très peu. Cette déduction paraîtra d'autant plus fondée, si l'on considère que le *ferment lactique* qui accompagne la pepsine dans l'extrait gastrique semble augmenter de quantité, en raison de l'abondance de la pepsine elle-même. Par conséquent, en introduisant dans le lait à caséifier une quantité relativement considérable de ferment lactique, on suscitera une fermentation lactique plus intense, et la partie de l'acide lactique qui ne sera pas combinée avec la chaux du phosphate calcique du sérum ou du coagulum, en se réunissant avec la pepsine, privée par elle-même de propriétés peptogéniques, opérera une redissolution plus intense du coagulum, que l'on est en voie de déshydrater.

De nombreuses expériences nous ont démontré qu'en versant dans des échantillons de lait égaux des quantités égales de présure, on peut constater des phénomènes bien distincts. Un échantillon *a* fut coagulé avec de la présure ordinaire et jeté sur le filtre, après s'être bien rassemblé; un échantillon *b* fut coagulé avec de la présure *privée de pepsine* (par précipitations répétées avec l'acétate de plomb) et mis à l'étuve où il resta cinq heures. Un échantillon *c* fut coagulé avec de la présure ordinaire et traité comme l'échantillon *b*. Ils donnèrent :

	a	*b*	*c*
Poids du coagulum en grammes.	1.390	1.303	0.838
Cendres	0.120	0.000	0.000
Protéine	1.270	1.303	0.838

On a encore obtenu des résultats analogues très-remarquables dans deux autres expériences. On voit que le coagulum *b*, laissé à l'étuve pendant cinq heures, avait bien perdu ses sels, mais que la substance organique azotée n'a pu se redissoudre en grande quantité, faute de pepsine, de telle sorte qu'elle a été plus grande dans le coagulum de l'échantillon *a*, lequel n'est pas resté en contact plus d'une demi-heure avec la présure peptogénique. On peut donc conclure :

1° Que la diminution des sels du coagulum, pendant la purge, et la redissolution partielle (par transformation peptonique) du coagulum lui-même tiennent à des causes différentes;

2° Que, par conséquent, il peut y avoir diminution notable des sels du coagulum, sans qu'il y ait parallèlement une redissolution également remarquable du coagulum. La proposition contraire n'est pas également autorisée. L'efficacité de la pepsine se rattachant à la présence d'une quantité suffisante d'acides libres, on comprend :

3° Que les causes favorables à la diminution des sels du coagulum gouvernent la redissolution de ce dernier; de telle sorte que cette redissolution peut s'effectuer à la température ordinaire, à un degré remarquable, lorsque ces causes font défaut.

Il pourrait maintenant être utile de jeter un coup d'œil rétrospectif.

Nous avons démontré qu'une addition d'acide salicylique au lait, faite avec soin, par les procédés et les proportions que nous avons trouvés les plus convenables, retarde considérablement l'acidification et la coagulation de ce liquide, sans lui communiquer aucune saveur ou odeur désagréable, sans le rendre le moins du monde nuisible à la santé, sans diminuer le rendement en beurre et sans diminuer le rendement en fromage, ou en altérer la qualité. Les résultats un peu moins favorables, annoncés par M. E. Mach (1), sont vraisemblablement dus à une incorporation défectueuse de l'acide salicylique commercial dans le lait. M. Mach n'indique pas, du reste, à quelle température ont été faites les deux séries d'expériences exécutées dans son laboratoire à San Michele (Tyrol italien). Nous avons signalé, au début de ce Mémoire, la difficulté avec laquelle l'acide salicylique, à l'état farineux, se dissout dans le lait. Nous avons indiqué le moyen de surmonter cette difficulté, et nous avons omis de noter que la propriété antifermentescible de l'acide salicylique, du borax, etc., tient à la température du milieu dans lequel on conserve le lait.

La faible solubilité (2) de l'agent antifermentescible en question dans les liquides aqueux est sans doute un écueil dans la pratique de ses applications au domaine de la laiterie. Si, en effet, on n'ajoute pas avec perspicacité l'acide lactique au lait, cet acide se précipite au fond. Lorsqu'on vient ensuite à mettre le lait en chaudière, l'acide salicylique produit, dans la période d'attente préliminaire, une formation désagréable de flocons qui se déposent par le refroidissement. Si la quantité employée est trop grande, on dépense inutilement un produit coûteux et on court le risque de gâter le fromage.

En raison des avantages que présente l'emploi du borax dans l'économie de la laiterie, en réfléchissant à la modicité du prix de cette substance, à la facilité de son application ; en tenant compte du fait que cette dernière a désormais en sa faveur le suffrage de l'expérience, nous devons conseiller aux praticiens de recourir au borax, ainsi qu'à l'acide salicylique, pour la conservation du lait.

On peut conseiller l'emploi de l'acide salicylique comme économique dans les deux cas suivants :

1° Pour la conservation de la crème dans les petites fermes, où l'on ne prépare le beurre que quelques fois par semaine ;

2° Pour la conservation du beurre dans les localités où l'on ne dispose pas de locaux dont la température soit inférieure à 6-8° centigrades, ou pour préserver du rancissement le beurre que l'on veut expédier, pendant les mois d'été, sur des marchés éloignés.

Lodi, *station expérimentale de fromagerie*, juillet 1875.

---

(1) *Die Weinlaube*, 1er juillet 1875.

(2) Nous avons indiqué plus haut que l'acide salicylique se dissout dans 300 parties d'eau à la température ordinaire. Les recherches de M. Rozonay (*a*) ont démontré que, quand on a besoin d'une solution plus concentrée (six fois), on dissout l'acide salicylique avec le triple de phosphate de soude dans 50 parties d'eau chaude, laquelle reste limpide en se refroidissant. On peut substituer au phosphate de soude le sulfite de soude, c'est-à-dire dissoudre à chaud 1 partie d'acide salicylique et 2 parties de sulfite de soude dans 50 parties d'eau, et obtenir ainsi un liquide doué de propriétés antifermentescibles plus énergiques que celle de l'eau salicylisée seule. Rozonay a traité deux échantillons de lait avec une solution salicylique préparée au moyen de phosphate et de sulfite de soude. L'échantillon traité avec la solution contenant le phosphate a coagulé au bout de cinq jours (15° Réaumur) ; l'échantillon dans lequel on a versé la solution au sulfite est resté liquide pendant quatorze jours. Nous avons répété cette dernière expérience comparative en opérant sur deux échantillons de lait frais (100 centimètres cubes), et nous avons constaté que le lait contenant le sulfite ($^1/_{1000}$ d'acide salicylique et $^2/_{1000}$ de sulfite) a coagulé trois jours plus tard que le lait contenant le phosphate.

Ces résultats sont importants pour l'histoire des applications médicales de l'acide salicylique ; mais ils n'ont pas une valeur correspondante dans le domaine de la fromagerie, parce que l'on ne peut conseiller l'introduction du phosphate ou du sulfite de soude dans le lait avec lequel on veut faire du fromage.

(*a*) *Chemisches Centralblatt*, 1875, p. 280.

RECHERCHES SUR LA FERMENTATION VISQUEUSE

Par *feu* A. COMMAILLE,

Docteur ès sciences, pharmacien en chef de l'hôpital militaire de Marseille.

CHAPITRE III (1)

Étude des corps obtenus dans les fermentations visqueuses décrites au chapitre Ier.

N° 1. — Voir chapitre Ier, expérience 8. — Jaune d'œuf, sucre et eau.

La matière visqueuse, lavée à l'alcool, *est devenue à peu près insoluble dans l'eau froide.* Elle s'y désagrége par l'ébullition, mais ne paraît pas s'y dissoudre notablement. Cependant le liquide filtre difficilement. Celui-ci, évaporé sur une lame de verre, laisse des cristaux de deux formes : les uns en losanges, les autres en prismes terminés carrément. La matière qui reste sur le filtre est glutineuse et présente de nombreuses gouttelettes d'huile.

La matière visqueuse devient gluante dans une solution de potasse, où elle ne paraît pas se dissoudre plus que dans l'eau, mais à chaud la dissolution est facile.

La matière visqueuse ne se dissout pas à froid dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique; à chaud, il y a dissolution difficile et incomplète.

La matière visqueuse, obtenue dans cette expérience, est jaunâtre quand elle est sèche. L'alcool à 85 degrés lui enlève une très-petite quantité d'huile épaisse. Cet alcool évaporé ne laissse que des granulations amorphes sans cristaux.

Le liquide hydroalcoolique, obtenu par la précipitaton du liquide fermenté, desséché lentement sur une lame de verre, laisse un résidu qui présente au microscope les caractères du sucre. En effet, obtenus en quantité notable, par évaporation spontanée, ces cristaux donnent une liqueur qui jaunit, à chaud, par l'action de la potasse caustique, réduit l'oxyde de bismuth et la liqueur bleue. Ces cristaux ne laissent que des traces de cendres qui sont alcalines.

Une certaine quantité de ces cristaux, dissoute dans dix fois son poids d'eau, est additionnée de $^{6}/_{10}$ de chaux éteinte. On laisse digérer. Le liquide surnageant devient jaune; on le filtre et on le porte à l'ébullition; il se prend en masse, comme le fait le sucrate de chaux ($CaO, C^{12}H^{11}O^{11}$). Cette combinaison calcaire, traitée convenablement, donne des cristaux de sucre.

La masse insoluble, dont on a séparé le liquide contenant le sucrate de chaux, est lavée avec un peu d'eau, épongée dans du papier à filtrer, délayée dans l'eau et décomposée par l'acide sulfurique en maintenant le liquide légèrement alcalin. On sépare le sulfate de chaux et on évapore pour obtenir le lévulose. Quand le résidu est sec, on le reprend par de l'alcool faible. Par l'évaporation au bain-marie, on obtient un résidu contenant du sulfate de chaux en longues aiguilles. Ce résidu noircit au contact de SO^3 concentré; il est peu volumineux. En solution dans l'eau, il ne réduit pas l'oxyde de bismuth, mais il réduit immédiatement la liqueur cupro-potassique.

C'est là certainement la matière que j'ai signalée souvent comme réduisant l'oxyde de cuivre et non celui de bismuth. La solution jaunit en bouillant avec la potasse caustique. Elle ne contient aucune matière azotée, car elle ne change pas de couleur par le réactif Millon.

Après plusieurs jours de repos, la dissolution amenée à l'état sirupeux devient grenue. Au microscope, on y distingue des cristaux étoilés semblables à du lactate de chaux et aussi des prismes allongés, à bases coupées en biseaux dissymétriques.

Quant à la matière visqueuse précipitée par l'alcool, elle ne laisse, par la calcination, qu'une très-petite quantité de cendres qui ne sont pas sensiblement alcalines. Elle jaunit

(1) SUITE ET FIN. — Voir chapitre Ier, *Moniteur scientifique*, 1876, livraison de mai, p. 435; chapitre II, livraison de juillet, p. 673.

sous l'influence de l'acide nitrique, et le réactif Millon lui donne une belle teinte rouge foncé. Ce qu'en dissout l'eau bouillante n'agit ni sur l'oxyde de bismuth, ni sur la liqueur bleue. Cette dissolution est neutre au tournesol.

Remarques. — La matière visqueuse, obtenue ici, offre cette particularité remarquable qu'elle ne se dissout pas sensiblement dans l'eau froide et très-peu dans l'eau bouillante, ce qui est contraire à ce que j'ai observé avec d'autres matières visqueuses obtenues dans bien des expériences. Elle contient une matière azotée qui n'est, comme nous le verrons plus loin, que des globules de levûre qu'il m'a été impossible d'éliminer.

Le liquide séparé de la matière visqueuse contient trois espèces de sucre : 1° du sucre ordinaire; 2° du sucre réducteur de l'oxyde de bismuth et des sels de cuivre; 3° du sucre réduisant la liqueur cupro-potassique, mais ne réduisant pas l'oxyde de bismuth.

N° 2. — Voir chapitre I[er], expériences 3, 5 et 6. — Blanc d'œuf, sucre, eau, craie ou phosphate de chaux.

Les liquides visqueux des fermentations 3, 5 et 6 sont mêlés. On sépare mécaniquement la craie et le phosphate de chaux, et on précipite par l'alcool à 85 degrés. Le précipité recueilli est délayé et malaxé à plusieurs reprises dans l'alcool, puis desséché.

Quant aux liquides alcooliques, on les distille pour en retirer l'alcool. Le liquide restant dans la cornue est étendu de 2 volumes d'eau pour doser le sucre. 10 centimètres cubes de liqueur bleue exigent, avant l'inversion, pour être décolorés, 34 divisions de la burette. Après l'inversion par l'acide sulfurique, 10 centimètres cubes de liqueur bleue n'exigent plus que 26 divisions. Dans les deux cas, le précipité est d'un beau rouge. Un quart du sucre environ se trouve donc encore à l'état non interverti après des fermentations qui ont duré deux mois et demi.

Le liquide de la cornue ne paraît contenir que des traces de matières albuminoïdes. Quand il est très-concentré, il est brun clair, et en bouillant il dégage des vapeurs rougissant faiblement le tournesol. Après un repos de cinq jours, ce liquide évaporé contient de nombreux cristaux de mannite. Pour détruire le sucre restant, j'ajoute de la levûre de bière lavée. Après douze heures, la fermentation est très-active; elle est énergique pendant douze jours. Je filtre la liqueur après un mois et demi. Elle est colorée et très-acide. Je la neutrallise par du carbonate de plomb. Je filtre et je concentre. Après plusieurs jours, il s'est formé des cristaux; je reprends par l'alcool à 85 degrés bouillant. Par le refroidissement, il se produit un léger dépôt visqueux, puis des cristaux exclusivement formés de mannite et d'un peu de sucre. Il n'y a ni acide acétique, ni acide butyrique, ni aucun principe odorant. Le liquide séparé des cristaux, bouilli avec du sulfate de cuivre et un excès de potasse, reste coloré en bleu.

Le résidu, qui a été épuisé par l'alcool à 85 degrés bouillant, est traité par l'alcool à 63 degrés également bouillant qui dissout presque tout, sauf une petite quantité de matière qui, dissoute dans l'eau, dégage à chaud une faible odeur butyrique. Quant à la dissolution dans l'alcool à 63 degrés, elle se trouble par le refroidissement, et, avec le temps, elle dépose des lames prismatiques, diffuses, englobées d'une matière brune. Ces cristaux sont formés de lactate de chaux et d'un peu de mannite.

La matière visqueuse, précipitée des liquides fermentés par l'alcool à 85 degrés, une fois desséchée, est en masse mate, ne se dissolvant plus qu'imparfaitement dans l'eau.

Remarques. — Présence d'un sucre non interverti dans les liqueurs fermentées. Présence de la mannite, abondante, d'une petite quantité d'acide butyrique et d'acide lactique, sans acide acétique. Matière visqueuse, imparfaitement soluble dans l'eau, après l'action de l'alcool.

N° 3. — Voir chapitre I[er], expérience 31. — Sucre candi, eau distillée, tissu testiculaire.

Le liquide, séparé des fragments de testicule par filtration à travers une toile, est concentré au bain-marie. Des flocons nagent bientôt dans cette liqueur qui est moins épaisse qu'à froid et qui réduit énergiquement la liqueur bleue. Quand ce liquide est devenu très-épais, on le reprend par l'alcool à 85 degrés, jusqu'à épuisement. Il reste, en définitive, une sub-

stance blanche, élastique, qui est délayée dans l'eau distillée. On obtient ainsi une liqueur très-épaisse, à réaction très-faiblement acide, qui est précipitée par l'alcool à 85 degrés, dont il est nécessaire d'employer une grande quantité, car le précipité, d'abord formé, se redissout par l'agitation. La matière précipitée est lavée par de l'alcool à 90 degrés, puis égouttée et séchée. Elle est alors élastique, grise et translucide.

Toutes les liqueurs alcooliques sont réunies et distillées. Une partie du résidu de la cornue est dissoute dans l'eau. On trouve qu'avant l'inversion 10 centimètres cubes de liqueur bleue exigent 34 divisions de solution sucrée pour être décolorés. Après l'inversion, il ne faut plus que 28 divisions de la burette pour arriver au même résultat.

Ici encore une partie du sucre n'était pas intervertie après douze jours de fermentation.

Le restant du résidu de la cornue, concentré, laisse déposer des cristaux qui ont été recueillis, redissous et mis à fermenter avec de la levûre de brasserie lavée. La fermentation se déclare rapidement, mais déjà, après vingt-quatre heures, elle est très-lente et n'est terminée qu'après trois mois et demi. Le liquide qui en provient est jaune et acide. Bouilli avec SO^3, il ne dégage aucun gaz acide. On le filtre et on le neutralise par du carbonate de plomb; on concentre et on reprend le résidu par de l'alcool à 90 degrés, bouillant, qui est abandonné à l'évaporation spontanée. Les cristaux qui se forment sont recueillis dans un entonnoir, dont le bec est obturé par un tampon de coton. Il s'écoule un liquide épais, coloré. Les cristaux, lavés à l'alcool fort, sont d'un beau blanc. Ils se dissolvent dans l'acide sulfurique sans coloration et présentent tous les caractères de la mannite. On constate dans le liquide d'où on a extrait cette mannite la présence d'une très-petite quantité de butyrate de plomb.

N° 4. — Voir chapitre I^er^, expérience 3. — Musculine, sucre candi et eau.

Je prends 500 centimètres cubes du liquide fermenté qui sont distillés au bain d'huile. Je recueille d'abord 55 centimètres cubes d'un liquide très-suave, à odeur acétique, à la surface duquel nage une couche liquide, incolore, d'*éther acétique*. Ces 55 centimètres cubes de liquide marquent 21 à 22 degrés à l'alcoolomètre centésimal. Le liquide qui passe ensuite, et dont je recueille 100 centimètres cubes, ne laisse pas séparer d'éther. Il a une odeur désagréable et marque seulement 8 degrés centésimaux. Les 200 centimètres cubes de liquide qui distillent ensuite entraînent des matières grasses qui se solidifient en grumeaux blancs.

Une autre portion du liquide fermenté est passée à travers une toile, puis évaporée presque à siccité. Le résidu, qui est abondant, est mis en digestion avec de l'alcool à 90 degrés. On filtre cet alcool, dans lequel on constate la présence de l'acide butyrique, par la production de l'éther butyrique, de la mannite, de l'acide acétique, mais j'y ai recherché vainement l'acide lactique. Quant à l'alcool, sa présence est démontrée par la densité des 55 centimètres cubes distillés et par celle de l'*éther acétique*, produit spontané de la fermentation du sucre, sous l'influence de la musculine.

N° 5. — Voir chapitre I^er^, expériences 11 et 13. — Fermentations avec la vitelline et le jaune d'œuf durci.

Les liquides fermentés, qui sentent fortement l'acide acétique, sont mêlés, délayés dans l'eau, puis distillés au bain d'huile. Le liquide qui passe jusqu'à 120 degrés est très-acide et sent fortement l'acide acétique. On recueille 200 centimètres cubes de liquide. La température monte; on change le flacon et on ajoute un peu d'acide sulfurique étendu; le thermomètre atteint peu à peu 150 degrés. Il passe alors des produits concrets (gras?), blanchâtres, flottants sur l'eau et facilement solubles dans l'alcool. On recueille les produits, qui passent à + 200 degrés, dans un troisième flacon. — Le liquide qui distille est toujours acide.

Le résidu de la cornue est brun et sent le caramel. On continue à distiller et on recueille à part les derniers liquides qui contiennent beaucoup de matière blanche, solide, soluble dans l'alcool et l'éther, fusible, inflammable, d'odeur caractéristique des corps gras rances.

Examen du liquide distillé jusqu'à 120 degrés. — Il est acide, mais moins que les suivants. Je le neutralise exactement par la chaux, puis je distille. Il passe quelques centimètres cubes d'alcool très-faible. J'ajoute alors au résidu de la cornue les deuxième, troisième et qua-

trième liquides distillés, après filtration, pour séparer les grumeaux et neutralisation par la chaux. J'évapore lentement et j'obtiens un résidu brun clair qui se prend en masse par le refroidissement. Cette masse, qui ne peut contenir du lactate de chaux, est reprise par l'alcool à 90 degrés bouillant. Il reste un résidu abondant, qui est dissous dans l'eau et qui doit contenir l'acétate de chaux, qui est peu soluble dans l'alcool fort.

Traitement de la solution alcoolique à 90 degrés. — On évapore lentement l'alcool, on reprend par un peu d'eau et on ajoute de l'acide sulfurique. Au liquide, débarrassé du sulfate de chaux, on ajoute du carbonate de plomb jusqu'à neutralité. On filtre et on évapore à siccité au bain-marie. Il se sépare du butyrate de plomb huileux. On reprend le résidu desséché par l'alcool à 90 degrés qui isole le carbonate de plomb, avec lequel il est aisé de produire de l'acide et de l'éther butyrique, qui se trouve mêlé à un peu d'éther acétique et dont on perçoit l'odeur.

Traitement de la solution aqueuse de la matière non dissoute par l'alcool à 90 degrés. — Le liquide aqueux est concentré et additionné d'acide sulfurique, tant qu'il se précipite du sulfate de chaux, puis on neutralise le léger excès d'acide par du carbonate de plomb. Le liquide filtre presque incolore. On le concentre, et par le refroidissement il se dépose des tables, les unes carrées, les autres rectangulaires, des aiguilles et des globules formés d'aiguilles accolées, rayonnantes.

Cette masse cristalline confuse est reprise par l'alcool à 90 degrés. Une portion de la masse, qui ne se dissout pas, est dissoute par l'eau. La solution alcoolique est évaporée. Le résidu est faible et à réaction alcaline. Au contact de l'alcool et de l'acide sulfurique, il se dégage de l'éther acétique. On constate que ce résidu contient encore des gouttelettes de butyrate de plomb.

La portion non dissoute par l'alcool et dissoute par l'eau est également alcaline. Le sel qui se dépose par l'évaporation grimpe et est formé de longues aiguilles, qui sont un acétate basique de plomb, donnant des croûtes de carbonate de plomb au contact de l'air. Ces cristaux, chauffés avec de l'acide sulfurique et de l'alcool, donnent de l'éther acétique sans mélange sensible.

Examen du résidu brun de la cornue. — Ce résidu est repris par l'alcool à 85 degrés, qui se colore fortement en devenant très-acide. On filtre et on neutralise par du carbonate de zinc. Le résidu zincique recueilli est traité par l'eau bouillante.

Le liquide alcoolique est évaporé presque à sec. On obtient une masse formée de prismes obliques à bases carrées, d'octaèdres, de tétraèdres et de longues aiguilles abondantes, terminées par un double biseau et rayonnant d'un même point.

Cette masse cristalline est lavée à l'éther, qui enlève un peu de matière colorante, et le résidu est malaxé à plusieurs reprises dans l'alcool à 90 degrés, qui se colore fortement. Cet alcool évaporé laisse de petites aiguilles en étoiles, mais que je n'ai pu isoler de la matière poisseuse, abondante, qui les souille. Ces cristaux, traités par l'acide sulfurique, dégagent une odeur particulière qui n'est ni la butyrique, ni l'acétique. Ce qui n'a pas été enlevé par l'alcool à 90 degrés est dissous dans l'eau bouillante. De cette solution on peut isoler de la mannite et du sucre.

Quant à la portion non dissoute par l'alcool à 85 degrés, et enlevée par l'eau bouillante après la neutralisation par ZnO, CO^2, elle est évaporée. Le liquide concentré donne par le repos d'abondants cristaux de lactate de zinc, les uns en aiguilles et les autres en lamelles, insolubles dans l'alcool fort, comme l'est le lactate provenant du sucre.

Examen du cinquième liquide obtenu par distillation. — Ce liquide sent fortement l'empyreume; on le neutralise par de la litharge. Après vingt-quatre heures de repos, les parois du flacon sont tapissées de longues aiguilles et la liqueur est alcaline. Peu à peu les cristaux déjà formés se redissolvent en présence d'un excès de litharge. On filtre.

L'acide carbonique précipite abondamment du carbonate de plomb. Le liquide concentré donne de longues aiguilles d'acétate de plomb qui donne de l'éther acétique par l'alcool et l'acide sulfurique, mais mêlé à un éther gras d'odeur désagréable.

En résumé, les produits des fermentations 11 et 13 sont : de l'alcool, des acides acétique, butyrique et lactique, peut-être un autre acide d'une odeur spéciale, de la mannite, du sucre réducteur et de la matière visqueuse.

N° 6. — Voir chapitre Ier, expériences 18 et 19.

Les liquides résultant de la fermentation avec la vitelline cuite sont réunis et traités par un lait de chaux épais jusqu'à réaction alcaline. Après un repos de vingt-quatre heures, il s'est formé un abondant dépôt glutineux, surmonté d'un liquide jaune foncé. Le dépôt peut contenir le lévulosate de chaux, tandis que le liquide tiendra en dissolution le glucosate et le sucrate de chaux et les sels de même base à acides organiques. On filtre sur une toile, et la partie solide est fortement exprimée à la presse.

Le résidu solide est délayé dans l'eau et décomposé par un courant d'acide carbonique. On sépare le carbonate de chaux et on évapore la liqueur; mais comme après un repos prolongé ce résidu poisseux ne donne rien, on le redissout dans l'eau et on le met à fermenter avec de la levûre de bière lavée. La fermentation est très-active, et elle est terminée après un mois et cinq jours. Ce liquide fermenté, traité convenablement, donne de la mannite en abondance. On y décèle aussi un peu d'acide acétique.

En résumé, la masse gluante obtenue avec le lait de chaux était formée : 1° de lévulose détruit par la fermentation subséquente; 2° de beaucoup de mannite; 3° d'une très-petite quantité d'acide acétique.

La partie liquide, séparée du précipité calcaire, et soumise également à un courant d'acide carbonique, contenait : 1° du glucose; 2° de la mannite; 3° de l'acide butyrique; 4° de l'acide lactique; 5° une petite quantité d'un corps qui donne des cristaux soyeux avec l'oxyde de plomb et qui est peut être de l'acide acétique.

Tous ces corps ont été isolés.

N° 7. — Voir chapitre Ier, expériences 32, 34, 35 et 36. — Sur le tissu testiculaire, l'épididyme, les tuniques albuginées et vaginales.

Les liquides fermentés, provenant de ces quatre opérations, sont mêlés après avoir été séparés des tissus. Le précipité visqueux, obtenu ensuite par l'alcool, est malaxé dans ce liquide. Il est alors d'un blanc parfait. L'alcool précipitant, évaporé sur la lame de verre, abandonne de longues aiguilles de mannite. On distille cet alcool Le résidu de la cornue est examiné à la liqueur bleue. 10 centimètres cubes de cette liqueur exigent 97 divisions de la burette pour être décolorées et n'en exigent que 68 après l'inversion. Ici encore un tiers environ du sucre de canne n'a pas été transformé en sucre réducteur, quoique les fermentations aient duré plusieurs mois.

Le résidu concentré laisse déposer des cristaux de mannite, ainsi que d'autres cristaux plats, peu apparents. Ce résidu, qui sent fortement le vinaigre, est mis à fermenter avec de la levûre de bière lavée. Bientôt la fermentation est active; elle est terminée après un mois et sept jours. Le liquide est très-acide. Je le neutralise par du carbonate de plomb. Après filtration et concentration, le tout se prend en masse, formée de fines aiguilles.

L'alcool à 85 degrés chaud en dissout une partie et le reste se dissout dans l'alcool à 63 degrés bouillant. L'alcool à 85 degrés abandonne des cristaux de mannite, sans lactate, avec des traces de butyrate de plomb.

L'alcool à 63 degrés refroidi se prend en masse. Cette masse est reprise par l'eau et décomposée par l'acide sulfurique qui précipite le plomb. L'excès d'acide sulfurique est enlevé par la baryte. Puis on agite avec de l'éther rectifié qui enlève de larges prismes obliques, dont SO^3 dégage de l'acide butyrique. Le liquide aqueux retient beaucoup de mannite.

En résumé, les produits de fermentation sont ici : de la matière visqueuse, de la mannite, des sucres réducteurs et non réducteurs, des acides butyrique et acétique.

N° 8. — Voir chapitre Ier, expériences 26, 44, 45, 46 et 47. — Fermentations avec le tendon de bœuf, l'aorte, la veine-cave et la vessie.

Les liquides fermentés sont réunis, passés à travers une toile et précipités par l'alcool. Le précipité recueilli et lavé à l'alcool est très-blanc, chatoyant, très-élastique et pouvant s'éti-

rer en larges lames. Le liquide alcoolique est distillé. Avant l'inversion, il fallait 49 divisions de la burette du résidu pour décolorer 10 centimètres cubes de liqueur bleue, tandis qu'après l'inversion il n'en fallait plus que 45. Ce liquide ne contient qu'une très-petite quantité de matières albuminoïdes.

Le liquide concentré se prend, après quelques jours, en une masse cristalline, formée surtout de mannite. Je la délaie dans l'eau et la mets fermenter avec de la levûre de bière lavée. Après douze heures, la fermentation est active et se termine après trois mois et demi. Le liquide est alors filtré; on y ajoute du carbonate de plomb; par la concentration, il se forme des cristaux qui ne dégagent aucune odeur par SO^3. Ces cristaux sont de la mannite, ne contenant pas de plomb et des traces seulement de cendres.

Ici les produits de fermentation ne sont que de la mannite, de la matière visqueuse et du sucre réducteur. Je n'y ai pas trouvé d'acides organiques.

N° 9. — Voir chapitre I^er^, expériences 49 et 50. — Fermentations avec la moelle épinière et la moelle allongée.

Les liquides très-visqueux sont passés à travers une toile, puis précipités par l'alcool. Le précipité blanc, chatoyant, est lavé à l'alcool à plusieurs reprises. Il craque alors sous le pilon et offre une grande résistance élastique à la pression comme le caoutchouc.

L'alcool précipitant est absolument incolore; on le distille. 10 centimètres cubes de liqueur bleue exigent une telle quantité du liquide restant dans la cornue, étendu de 3 volumes d'eau, pour se décolorer, qu'il est évident que la totalité du sucre a été détruite par la fermentation. En effet, il ne donne nulle trace de fermentation avec la levûre de bière. On le concentre, et par le refroidissement il se dépose d'abondants cristaux de mannite, mêlés à des cristaux de cholestérine et à d'autres prismatiques, en biseaux aux deux bouts. Je n'ai pu déterminer la nature de ces cristaux prismatiques.

N° 10. — Voir chapitre I^er^, expériences 28, 37, 38, 39, 41, 42 et 43. — Fermentations avec la peau, la rate, le foie, le poumon, le rein, le pancréas, l'intestin et le mésentère d'homme.

Le liquide résultant de la précipitation par l'alcool est filtré, distillé, puis étendu de 3 volumes d'eau. 10 centimètres cubes de liqueur bleue exigent alors, avant l'inversion, 340 divisions de la burette pour être décolorés, et seulement 230 après l'inversion.

Le liquide concentré en sirop clair abandonne des houppes de mannite dont le poids, celle-ci étant sèche, s'élève à 5^gr^.15. Les eaux-mères qui ont déposé cette mannite sont concentrées. Elles se prennent en masse cristalline, qu'on redissout et à laquelle on ajoute du carbonate de plomb. On filtre et on concentre; on obtient un second et un troisième dépôt de mannite chatoyante.

Dans les eaux-mères, on décèle facilement la présence de l'acide butyrique en décomposant le butyrate de plomb par SO^3.

N° 11. — Voir chapitre I^er^, expérience 29. — Fermentation avec la peau humaine.

500 centimètres cubes du liquide non visqueux, mais épaissi, sont distillés au bain d'huile. On recueille d'abord 100 centimètres cubes d'un liquide qui est louche, à odeur alcoolique et marquant 15 degrés à l'aréomètre de Gay-Lussac, soit 3 pour 100 d'alcool dans la liqueur-mère. Les 116 centimètres cubes de liquide recueillis ensuite marquent 0 degré à l'alcoomètre.

Les 100 premiers centimètres cubes, recueillis d'abord, sont mis dans une petite cornue dont le bec est relevé. Il passe d'abord quelques vapeurs très-suaves qui ne se condensent point, puis 2 centimètres cubes d'un liquide ayant l'odeur du raisin, facilement inflammable, tachant le papier à la manière des huiles très-volatiles, d'une saveur faible, un peu âcre et caustique. En baissant ensuite le bec de la cornue, le liquide qui distille a l'odeur alcoolique mêlée à celle de la viande. Le peu de liquide qui reste dans la cornue est neutralisé par la chaux. On concentre, et, à l'aide de l'acide sulfurique chaud, on perçoit l'odeur des acides butyrique et acétique, puis des éthers correspondants après l'addition d'alcool.

Les 116 centimètres cubes de liquide qui ont été recueillis après les 100 centimètres cubes

précédents sont neutralisés aussi par la chaux. On obtient des cristaux qui contiennent de l'acide butyrique et de l'acide acétique.

Avec une autre partie du liquide fermenté, on trouve, à l'aide d'une solution titrée de soude, que 1 litre de ce liquide représente $2^{gr}.45$ d'acide sulfurique monohydraté.

Ce liquide contient en outre une quantité de sucre interverti qui représente 317 grammes de sucre de canne par litre. Il n'existe pas de sucre non réducteur.

De la matière visqueuse. — La matière visqueuse provenant des opérations : lait d'amandes, aorte et sucre candi, œufs de galinette, caillot fibrineux du cœur, moelle épinière et moelle allongée, musculine, caséine ammoniacale, ventricule du cœur, tendon, aorte et veine-cave, est redissoute dans l'eau, passée à travers une toile et précipitée par l'alcool à 85 degrés, puis malaxée à plusieurs reprises dans cet alcool qui entraîne des globules de levûre, visibles au microscope, jusqu'à ce que l'alcool de lavage concentré ne réduise plus trace de liqueur bleue.

La matière visqueuse ainsi obtenue est dissoute encore une fois dans l'eau, puis on verse la solution en mince filet dans l'alcool qu'on agite en même temps ; toute la matière visqueuse vient se fixer à l'agitateur. On lave encore une fois cette matière à l'alcool et on la sèche. En solution, elle ne réduit pas trace de liqueur bleue (comme l'a vu M. Briming), mais elle y forme un magma qui entraîne du sel de cuivre et se colore en bleu.

Nota. — La soude caustique ne précipite pas la matière visqueuse, mais elle n'empêche pas sa précipitation par l'alcool à 85 degrés.

Le dernier alcool qui a servi à précipiter la matière visqueuse est filtré et évaporé. Il reste un très-léger résidu brun, visqueux, d'une grande amertume et qui réduit la liqueur bleue.

La solution de matière visqueuse ainsi purifiée, filtrée deux fois à travers des filtres doubles, reste toujours opaline. *Je l'ai trouvée optiquement inactive* au saccharimètre de Soleil, au lieu de dévier à droite, comme on le lit dans les Traités de chimie, déviation qui a été sans doute produite par des impuretés. Elle est insoluble dans l'alcool fort, mais quand on la précipite de sa solution aqueuse, elle se redissout par l'agitation tant que l'alcool n'est pas en quantité suffisante.

La manière dont la matière visqueuse se comporte diffère notablement de celle de la gomme. En effet, de la gomme du Sénégal est dissoute dans de l'eau, passée à travers une toile et précipitée par de l'alcool. Le précipité est blanc et ressemble en ce moment au précipité de matière visqueuse, mais il n'est pas élastique, ne s'étire pas à la manière du gluten, comme le fait la matière visqueuse, est très-friable et s'émiette comme de la mie de pain rassis. L'alcool précipitant reste blanc comme du lait, et un excès d'alcool ne change pas cette couleur. En outre, l'acide gummique dévie à gauche, tandis que la matière visqueuse est inactive.

Cependant la matière visqueuse obtenue par la transformation du sucre ne possède pas toujours les mêmes propriétés, puisque quelquefois (Voir chapitre I^er^, n^os^ 8 et 9) la matière visqueuse, après avoir été précipitée et lavée à l'alcool, devient insoluble ou très-peu soluble dans l'eau, tandis que d'ordinaire elle s'y redissout très-bien.

Je n'ai pas poussé plus loin l'étude de la matière visqueuse, parce qu'il m'a été impossible de l'obtenir pure. Les matières qui la souillent sont des levûres diverses, des granulations moléculaires, des vibrioniens, etc., dont je n'ai pu la débarrasser.

Quant à la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$ que lui a donnée M. Pasteur, je n'ai point cherché à la vérifier, précisément à cause du défaut de pureté que je signale et que d'autres auteurs n'auront pas évité plus que moi sans doute.

Si la formule de la matière visqueuse est exacte, elle diffère de celle de l'acide gummique, principe de la gomme ordinaire, par 1 équivalent d'eau en moins, la formule de celui-ci étant 2 ($C^{12}H^{11}O^{11}$), soit celle du sucre doublée, mais ces corps seraient isomères avec l'acide gummique séché à + 120 degrés.

Ici se termine, avec le chapitre III, le travail que *feu* Commaille nous avait adressé. Depuis la publication du chapitre I^er^, qu'il a eu la satisfaction de voir en tête de notre numéro

de mai dernier, une pneumonie grave l'a enlevé en moins de quinze jours, dans toute la force de l'âge et au milieu de travaux commencés.

Commaille, se voyant perdu, ne voulait pas mourir et pleurait en songeant à sa femme et à ses deux enfants qu'il allait laisser sans ressource. Dix-huit mois à peine le séparaient d'une pension de retraite !

On sait quelle conscience il mettait dans tous ses travaux et avec quelle persévérance il les continuait pendant des années entières.

Commaille honorait la pharmacie militaire et tous ses collègues le regrettent sincèrement.

Voici la lettre qu'il nous écrivait, en nous proposant le Mémoire qu'on vient de lire. Nous croyons devoir la publier pour l'édification de nos lecteurs.

« Marseille, 2 mars 1876.

Mon cher Docteur,

Autrefois vous m'aviez manifesté le désir d'imprimer mon long travail sur la fermentation visqueuse, travail qui a été présenté à l'Institut par Fremy, avec nomination d'une Commission. Celle-ci n'a rien fait, comme vous me l'aviez prédit et écrit, et ce dont j'étais persuadé d'avance ; mais la chose était faite, mon Mémoire était lancé, et j'ai cru de mon devoir de donner à la susdite Commission le temps moral pour faire un rapport. Il m'a semblé que quinze mois représentaient suffisamment ce temps-là. Si vous voulez encore mon Mémoire, je vous l'enverrai. Rien n'a été fait sur ce sujet depuis lors.

Si vous ne me venez pas en aide, je suis perdu, car je ne sais ou faire paraître mon travail. N'êtes-vous pas beaucoup la providence des travailleurs qui ne sont pas affiliés aux coteries parisiennes ? A. Commaille. »

Nous avons répondu à notre cher collaborateur que nous étions toujours à sa disposition et nous terminons aujourd'hui la publication de son Mémoire. Depuis sa mort, nous avons reçu un autre article de lui, *Sur le Café,* qui nous est arrivé sous bande et sans autre avis. Nous le publions ci-dessous. Dr Q.

ÉTUDE SUR LE CAFÉ

Par *feu* A. Commaille.

On ne s'est guère occupé de l'étude du café, au point de vue chimique, depuis le Mémoire publié par Payen, dans les *Annales de chimie et de physique* (3e série, 1849, t. XXVI, p. 108). J'ai repris cette étude en examinant cette denrée importante sous plusieurs de ses faces : telles que sa production, ses sortes commerciales, sa torréfaction, sa composition chimique, etc. Je me trouvais pour cela dans d'excellentes conditions, étant en rapport, à Marseille, le plus vaste marché de France pour cette substance et l'un des plus grands du monde entier, avec des personnes pouvant me fournir, non-seulement les renseignements nécessaires, mais encore les espèces les plus rares comme les plus répandues, avec toutes les certitudes possibles d'origine et de qualité.

Mon but principal, en entreprenant ces longues recherches, était plus particulièrement de savoir si par l'un des éléments du café, caféine, tannin, cendres, albumine, etc., on parviendrait à saisir la cause de ces différences si notables que les gourmets décèlent et recherchent dans le café. En un mot, si, à l'aide de l'analyse, on ne pourrait pas classer les cafés comme le font les courtiers, les négociants et les experts, à l'aide de signes physiques, ou de la dégustation de l'infusion ; opérations qui demandent, comme tous ces genres d'appréciations, des aptitudes spéciales et une habitude très-grande que bien des gens ne peuvent acquérir.

Je dois déclarer, dès maintenant, que sous ce rapport mon but n'a pas été atteint jusqu'ici. Mais je crois arriver à pouvoir déceler d'une façon certaine, par le titrage de l'acide chlorogénique, les avaries, les altérations survenues par suite de la fermentation, etc.

Beaucoup de personnes, M. Branson entre autres (1), pensent que la qualité du café est d'autant meilleure que le poids de la caféine est plus fort. C'est une erreur complète que je démontrerai plus tard. Pour le moment, et dans ce premier Mémoire, je ne m'occuperai que de quelques-unes des matières qui entrent dans le café et de l'action des corps neutres sur cette denrée alimentaire. Je ne m'occuperai ni de la caféine, ni de l'acide cafétannique, ni de la torréfaction et des produits qui en résultent, ni du café torréfié par conséquent. Je ne ferai point la description des différentes espèces de café, pas plus que de leur classement au point de vue de leur valeur commerciale et de la production; tout cela sera traité dans une suite de Mémoires. Je dirai seulement, comme moyen d'intéresser le lecteur à ces recherches, que j'ai étudié plus de quatre-vingts cafés différents, compris dans plus de trente-cinq espèces.

L'analyse de Payen, reproduite partout, laisse beaucoup à désirer, et on doit considérer plusieurs de ses chiffres comme erronés. Du reste, il n'indique pas comment il a été conduit à les admettre. Il n'indique pas comment il a dosé le glucose, la dextrine, les matières albuminoïdes, etc.

Les procédés qu'il a employés pour d'autres substances peuvent bien s'appliquer à leur extraction et non à leur dosage. Mon but n'est cependant pas de refaire le travail de M. Payen, qui n'a opéré que sur le moka et le martinique. Les espèces sont trop nombreuses, trop diverses, d'aspect et d'origine trop éloignés, pour que les chiffres obtenus avec une espèce puissent s'appliquer forcément à d'autres, quoique en somme mes expériences démontrent que les principes varient fort peu malgré des aspects physiques bien tranchés. Il faudrait bien des années pour faire une analyse complète du nombre infini de cafés répandus dans le commerce. Je me suis donc restreint au dosage des matières les plus importantes.

Puis, pourquoi choisir comme types le moka et le martinique, qui n'entrent que pour une très-faible part dans la consommation générale? le martinique surtout, qui tend à disparaître complétement des marchés européens, quoiqu'on vende de ce café (du faux martinique) chez tous les épiciers.

Le café que j'ai employé dans la première partie de mes recherches a été le café mysore de bonne qualité, qui appartient à une bonne sorte et est vendu souvent comme moka.

Ce café était pilé dans un mortier de porcelaine et tamisé. Il contenait 13 pour 100 d'eau. 1 litre de ce café pesait 700 grammes.

1° Détermination de la quantité de matière extraite par l'eau.

ACTION DE L'EAU FROIDE.

5 grammes de poudre de café ont été épuisés par l'eau froide dans un appareil à déplacement. Le liquide louche, verdâtre, est filtré et évaporé : l'extrait, séché à 110-120 degrés, pèse 1gr.248; soit 24.97 pour 100 du poids du café. La couleur de cet extrait ressemble à celle de la poudre d'aloës. Il est très-amer, hygrométrique. Calciné, il donne 13.20 pour 100 de son poids de cendres blanches, difficiles à bruler, contenant beaucoup de phosphates. 100 grammes de café cèdent ainsi à l'eau froide des matières minérales représentées par 3gr.296 de cendres.

ACTION DE L'EAU BOUILLANTE

Première Expérience. — *Café mysore.* — 1 gramme de poudre de ce café épuisé par l'eau bouillante a laissé un résidu insoluble dans l'eau de 0.628, soit 62.8 pour 100, soit matière insoluble = 37.2 pour 100. Le résidu insoluble contient 1.23 pour 100 de cendres avec très-peu de phosphates.

L'eau enlève donc la presque totalité des phosphates au café, ce qui est très-important.

2e Expérience. — *Café moka.* — 2 grammes de ce café en poudre ont laissé un résidu insoluble pesant 1.201, soit 60.06 pour 100.

(1) V. *Moniteur scientifique*, 1874, t. IV, p. 626. — Le Café.

3e Expérience. — *Même café.* — 1 gramme de poudre de ce moka a laissé un résidu insoluble pesant 0.589; soit 58.9 pour 100. En moyenne, pour le café moka = 59.48 pour 100; soit matière soluble dans l'eau bouillante 40.52 pour 100.

4e Expérience. — *Café Bourbon.* — 1 gramme de ce café épuisé, par l'eau bouillante, laisse un résidu insoluble pesant 0.644; soit 64.4 pour 100. La matière dissoute par l'eau est ainsi de 35.6 pour 100.

2° Matières albuminoïdes.

ACTION DE L'EAU FROIDE SUR LA POUDRE DE CAFÉ MYSORE

Première Expérience. — 100 grammes de poudre de café mysore, épuisés d'abord successivement par l'éther, l'alcool à 60 degrés et l'alcool à 90 degrés, sont repris par l'eau froide dans l'appareil à épuisement de Berjot. L'eau se charge abondamment de matières azotées que l'alcool en précipite en flocons caséeux. On sépare ces flocons et le liquide filtré précipite encore fortement par le réactif Millon. Le précipité devient rouge par la chaleur. La poudre est épuisée par l'eau en faisant fonctionner la pompe de l'appareil. Dans ce nouveau liquide l'alcool ne produit plus de précipité. Le perchlorure de fer, l'ammoniaque ne colorent plus les dernières portions recueillies. Il n'y a donc plus d'acide cafétannique et le marc est bien épuisé. Le liquide précipité par l'alcool et filtré est réuni à ce liquide aqueux et on y verse de l'acide acétique. Il se forme bientôt un dépôt floconneux, comme dans le lait. Le liquide surnageant est presque incolore. Ce dépôt floconneux, lavé à l'alcool à 90 degrés sur deux filtres équilibrés, desséché à 110 degrés, pèse 1.442; mais une petite quantité de légumine a pu être dissoute par l'alcool à 60 degrés. Les matières albuminoïdes se dissolvant notablement dans l'alcool faible.

Donc, comme premier résultat : une albumine précipitée, au moins en partie, par l'alcool et une autre précipitable par l'acide acétique, comme l'est la légumine. Cette dernière matière calcinée donne 3.02 pour 100 de son poids de cendres, que le molybdate d'ammoniaque indique être des phosphates.

2e Expérience. — *Poudre de café mysore, 5 grammes, eau 150 centimètres cubes.* — On laisse macérer pendant dix-huit heures, on filtre. L'acide acétique donne un abondant coagulum, comme dans le lait.

Le poids de la matière recueillie sur deux filtres équilibrés, séchée à 110 degrés, est de 0gr.248; soit 1.653 pour 100 de légumine.

3e Expérience. — *Poudre de café mysore 5 grammes, eau 50 centimètres cubes.* — On laisse macérer à froid pendant quinze heures, on filtre, et on traite la poudre jusqu'à épuisement par de nouvelle eau. On précipite par l'acide acétique et on obtient en légumine sèche 0gr.0475; soit 0.95 pour 100. Ce nombre est trop faible, parce qu'on a lavé le précipité au lieu de le recueillir sur deux filtres équilibrés. Il est facile du reste de voir, par la densité des eaux de lavage, qu'elles dissolvent peu à peu le précipité produit par l'acide acétique.

4e Expérience. — *5 grammes de café mysore, en poudre, sont mis à macérer à froid pendant dix-huit heures dans 50 centimètres cubes d'eau.* — Le liquide filtré donne par la chaleur d'abondants flocons caséeux d'albumine coagulée. Ainsi il y a dans le café une albumine coagulable par la chaleur, contrairement à l'opinion de Liebig et conformément à celle de M. Dumas.

Au liquide filtré encore tiède, on ajoute une seule goutte d'acide acétique, qui y produit bientôt un dépôt volumineux. Ce dépôt disparaît dans un excès d'acide acétique. C'est donc bien de la légumine.

La matière albuminoïde coagulée par la chaleur se dissout aisément dans l'eau légèrement alcaline. L'acide acétique la précipite de sa dissolution.

Des expériences précédentes, il résulte que le café contient deux matières albuminoïdes; une coagulable, par la chaleur et l'alcool, comme l'albumine d'œuf, et l'autre non coagulable par la chaleur, mais par l'acide acétique, comme la caséine et la légumine,

5e Expérience. — 117 grammes de café épuisé par l'alcool à 60 degrés ont abandonné ensuite à l'eau froide, dans l'appareil à déplacement, 2gr.148 de matières albuminoïdes totales, séchées à 110 degrés; soit 1.837. Mais il est probable qu'ici encore une certaine quantité de matière a été prise par l'alcool, car elle s'y dissout notablement, comme on le verra plus loin.

6e Expérience. — 20 *grammes de poudre de café macèrent pendant vingt-quatre heures dans* 100 *centimètres cubes d'eau froide.* — Un léger commencement de fermentation se manifeste. On recueille 25 centimètres cubes de ce liquide très-foncé; on fait bouillir et on reçoit le coagulum sur deux filtres équilibrés. Ce coagulum, séché à 110 degrés, pèse 0gr.052; soit pour 100 centimètres cubes de liquide 0gr.208, et, pour 100 grammes de café, 1gr.040. Le liquide filtré est additionné d'acide acétique tant qu'il se trouble. D'abondants flocons se déposent. On s'assure par le cyanure jaune (le meilleur réactif des matières albuminoïdes en présence de l'acide acétique, selon Graham) que le liquide filtré ne contient plus de légumine. Cette légumine, séchée à 110 degrés, pèse 0gr.076; soit pour les 100 centimètres cubes, ou 20 grammes de café, 0gr.304, et 1gr.520 pour 100 de café.

On a :

Poids de l'albumine.....	1gr.040
Poids de la légumine.....	1gr.520
	2gr.560

Le commencement de fermentation a pu modifier la proportion relative de ces deux matières protéiques.

ACTION DE L'EAU TIÈDE SUR LE CAFÉ MYSORE

Première Expérience. — *Poudre de café mysore* 100 *grammes, eau* 70 *centimètres cubes.* — On laisse digérer au bain-marie tiède pendant une heure et demie. On recueille 36 centimètres cubes de liquide. On ajoute de l'acide acétique et on fait bouillir. On obtient ainsi 0.120 de matières albuminoïdes totales séchées à 110 degrés; soit 2.333 pour 100.

2e Expérience. — 10 *grammes de café mysore finement pilé et eau* 60 *centimètres cubes.* — Le mélange à 50 degrés, au bain-marie, pendant deux heures. On recueille 32 centimètres cubes de liquide, qu'on précipite à froid par l'acide acétique. Ce coagulum, séché à 110 degrés, pèse 0.092, soit pour 100 grammes de café 1gr.725. Le liquide filtré et acide est porté à l'ébullition. On recueille un second coagulum pesant 0gr.0145, soit 0.272 pour 100 de café. Poids de la matière albuminoïde totale = 1.997. Le peu de matière coagulable par la chaleur, en présence d'un excès d'acide acétique, indique qu'il faut employer cet acide en quantité rigoureusement nécessaire.

3e Expérience. — *Café mysore en poudre* 35 *grammes, eau* 175 *centimètres cubes.* — On porte de suite au bain-marie le mélange à 50 degrés, température qui ne peut coaguler l'albumine. Après une heure on recueille 88 centimètres cubes de liquide très-coloré. On porte à l'ébullition ces 88 centimètres cubes. Le coagulum est recueilli sur deux filtres équilibrés. Le poids séché à 110 degrés est de 0.095, soit, pour les 35 grammes de café, 0.543. Le liquide filtré est additionné d'acide acétique ajouté peu à peu tant qu'il se produit un trouble. Les abondants flocons caséeux sont recueillis et on s'assure par le cyanure jaune que le liquide filtré ne contient plus de légumine. Le poids de ce second coagulum, séché à 110 degrés, s'élève à 0.334, soit 1.908 pour 100 grammes de café.

On a :

Albumine.....	0gr.543
Légumine.....	1gr.908
	2gr.451

On a ainsi obtenu pour les matières albuminoïdes totales : 2.560; 2.333; 2.451, dont la moyenne est de 2.448 pour 100 de café, nombre bien éloigné de celui de Payen. La moyenne

de la légumine, déduite des 5 expériences, peu divergentes, est de 1.649. Il reste pour l'albumine 0.799.

Les matières albuminoïdes du café, chauffées à 208 degrés, ne donnent aucunement l'arôme propre au café torréfié; pas plus, du reste, que la trame épuisée par l'eau ou par l'alcool.

ACTION DE L'EAU BOUILLANTE SUR LE CAFÉ MYSORE

Première Expérience. — 15 *grammes de poudre de café ont bouilli pendant une heure avec* 150 *centimètres cubes d'eau.* — On filtre et on précipite par l'acide acétique, qui produit un trouble, mais non un coagulum abondant, comme cela arrive dans l'action à froid; on filtre. Ce qui est resté sur le filtre, séché à 110 degrés, pèse 0gr.075; soit, pour 100, 0gr.500. Le liquide filtré ne décèle, par la réaction de Graham (cyanure jaune dans le liquide acidulé par l'acide acétique) aucune trace d'albumine. Il est très-probable que par l'ébullition la légumine se trouve fixée en totalité ou en partie, sous forme insoluble, par les acides du café. Le chiffre 0.075 représentait-il même bien de la légumine? Ce point sera revu de nouveau à propos du dosage de l'acide chloroginique.

3° Caractères du décocté de café mysore.

Ce décocté est verdâtre, un peu opalin. Les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique en petite quantité le décolorent en produisant un léger trouble. L'acide iodique le jaunit de suite, sans trouble ni précipité. Une quantité notable d'acide nitrique développe une couleur jaune-orangé, d'un pouvoir colorant considérable. L'alcool à 90 degrés donne avec cette décoction un léger trouble, suivi d'un léger dépôt floconneux. Le trouble plus considérable produit par l'acide acétique, qui rend la liqueur blanchâtre, disparaît en grande partie par la chaleur pour reparaître par le refroidissement, mais la matière ne se dépose pas et passe très-facilement à travers le papier des filtres. Une addition d'alcool n'y produit aucun éclaircissement. En résumé, dans le décocté de café, obtenu par une ébullition prolongée, il n'y a qu'une très-petite quantité de matières albumineuses; point important pour le dosage de l'acide chloroginique.

4° Action de l'alcool sur le café mysore.

Première Expérience. — *Alcool faible et froid.* — Il a fallu 1150 grammes d'alcool à 60 degrés pour épuiser 117 grammes de poudre de café. Le résidu laissé par l'évaporation de l'alcool, séché à 120 degrés, pèse 26gr.9; soit 23.154 pour 100 de café. Ce résidu est volumineux.

2e Expérience. — *Action de l'alcool à* 90 *degrés sur le café épuisé par l'eau froide.* — 5 grammes de poudre de café épuisés par l'eau froide sont traités, par déplacement, par l'alcool à 90 degrés froid. Le liquide trouble est filtré; après l'évaporation, le résidu séché à 110 degrés pèse 0gr.432, soit 8.640 pour 100. Ce résidu est graisseux et cireux. Il contient quelques aiguilles insolubles dans l'eau et solubles dans l'éther : probablement de la margarine. Ces 8gr.640 d'extrait alcoolique, ajoutés à 24gr.97 d'extrait aqueux obtenus, donnent 33.61 de matières solubles pour 100 grammes de café.

3e Expérience. — 5 *grammes de poudre de café épuisés par l'eau chaude sont traités par l'alcool à* 90 *degrés, froid.* — Cette fois le liquide passe clair. L'extrait alcoolique, séché à 110 degrés, pèse 0gr.198; soit 3.960 pour 100 seulement. En ajoutant ces 3.960 à 25.45 d'extrait aqueux, on n'obtient que 29.41 pour 100 de matières solubles. L'action de l'eau bouillante a eu ici pour résultat de rendre certaines matières insolubles dans l'alcool fort. L'extrait alcoolique a le même aspect que celui de la deuxième expérience. On y voit les mêmes aiguilles.

4e Expérience. — 100 *grammes de poudre de café mysore, épuisés par l'éther et l'alcool à* 60 *degrés pour la préparation du chloroginate double de Payen, sont repris par l'alcool à* 90 *degrés.* — Par l'évaporation de l'alcool, on obtient un résidu pesant à peine 1 gramme, un peu verdâtre,

ne se colorant ni par le réactif Millon, ni par l'ammoniaque. Il ne contient donc ni albumine, ni acide chloroginique. Ce résidu est repris par l'éther anhydre, qui enlève une matière grasse, se concrétant par le refroidissement, en prenant l'aspect résinoïde. La matière, insoluble dans l'éther, se dissout entièrement dans l'eau, laquelle ne verdit pas par l'ammoniaque. Ce résidu laisse des cendres abondantes et fortement alcalines. Il ne contient pas de sucre.

5° Action de l'éther sur le café mysore.

Huile de café. — 100 grammes de café en poudre, épuisés par l'éther ordinaire, ont donné 13gr.112 de résidu dissous. Cette matière contient un peu de caféine. On le reprend par l'éther anhydre et sans alcool, qui, d'après les expériences relatées dans un Mémoire précédent, n'en dissout que $\frac{1}{2288}$. Cet éther enlève uniquement l'huile. Cette huile est traitée par de l'eau chaude, qui sert ensuite à dissoudre des croûtes cristallines auxquelles cet éther anhydre n'a pas touché. Cette huile, privée ensuite d'eau, pèse 12gr.681. Chauffée à 200 degrés, elle ne donne aucun dégagement d'arôme de café torréfié.

Le poids des matériaux, enlevés par l'huile et redissous par l'eau est de 0gr.431. On reprend ce résidu par l'alcool anhydre, comme l'indique Payen. Il reste un léger résidu insoluble, que Payen a pris pour de la légumine, mais qui n'en est pas, car le réactif mercuriel est sans action sur lui. L'alcool évaporé donne un résidu formé d'aiguilles et de matières colorantes; on le redissout dans l'eau et on y ajoute une goutte de sous-acétate de plomb ammoniacal, selon le procédé de Péligot. Le liquide filtré donne 0gr.155 de caféine cristallisée. C'est donc ce poids de caféine qui est entraîné par les 12gr.681 d'huile contenue dans 100 grammes de café.

6° Matières minérales du café.

1° *Café mysore.* — 1gr.655 de poudre de ce café ont donné 0.0720 de cendres; soit 3.787 pour 100, et 100 de café desséché à 110 degrés, ayant perdu 13 pour 100 d'eau, 4.352.

1gr.692 de café en grains ont donné 0.0719 de cendres; soit 3.736 pour 100, et 100 de café desséché 110 degrés, 4.287.

3gr.988 de poudre de café ont donné 0.158 de cendres, et 3.962 pour 100; soit 4.554 pour 100 de café desséché. Soit cendres, en moyenne, 4.398 pour 100.

Le marc de café épuisé par l'éther, l'alcool à 60 degrés et à 90 degrés et à l'eau froide, est gris pâle. 2gr.809 ont donné 0.032 de cendres; soit 1.174 pour 100.

2° *Café moka.* — 1gr.081 de marc de café moka épuisé par l'eau bouillante, puis séchés à 110 degrés, ont donné 0.019 de cendres; soit 1.85 pour 100.

3° *Café bourbon.* — 0gr.520 de marc de café bourbon, épuisés par l'eau bouillante, puis séchés à 110 degrés, ont donné 0.010 de cendres; soit 1.92 pour 100.

Nous avons vu, d'autre part, que l'extrait aqueux, préparé à froid, donnait 13.20 pour 100 de son poids de cendres, contenant beaucoup de phosphates, et qu'une partie de ces phosphates se retrouvent dans la matière albuminoïde précipitée, tandis que les matières minérales restant dans la trame insoluble ne contiennent que des traces de phosphates.

8° Dextrine du café mysore.

Le marc de 100 grammes de café épuisés par l'éther, l'alcool, est repris par l'eau. On y ajoute du sous-acétate de plomb; on a alors 800 centimètres de liquide blanc. On filtre et on recueille 180 centimètres cubes de liquide, auquel on ajoute 20 centimètres cubes de solution de sulfate de soude. Le liquide filtré est parfaitement limpide et incolore. Essayé au saccharimètre de Soleil, il est absolument inactif. 300 centimètres cubes de ce liquide ainsi préparés sont amenés, par l'évaporation, à 30 centimètres cubes; la déviation est alors de 4 degrés à droite pour les 300 centimètres cubes ramenés au dixième, soit pour 35gr.5 de café. Le même liquide, traité par 10 pour 100 d'acide chlorhydrique pendant dix minutes à 68 degrés de tem-

pérature, et ramené au volume primitif plus 1 dixième, examiné dans le tube de 22 centimètres à + 18°.5, donne une déviation à droite de 5 degrés. Ce même liquide, rendu fortement alcalin, réduit une certaine quantité de liqueur de Bareswill.

Le restant de 800 centimètres cubes, précipité par les sels de plomb et de soude, filtré et évaporé, a donné des cristaux de sulfate et d'acétate de soude. Les eaux-mères sont desséchées et reprises par l'alcool à 85 degrés, froid; celui-ci a laissé, par l'évaporation, 0.75 de résidu qui, mis à fermenter avec la levure de bière, n'a pas donné de fermentation perceptible. Ce serait donc environ 1gr.20 de dextrine, restés dans les 100 grammes de café après l'action de l'alcool.

La déviation observée n'est due qu'en faible proportion à du sucre, 1/5e environ, lequel a été enlevé certainement du café par l'alcool. Cette déviation de 4 degrés avant l'inversion, qui ne l'a augmentée que de 1 degré, doit être attribuée à la dextrine; mais une partie de cette substance avait été enlevée aussi certainement par l'alcool.

9° Sucre dans le café mysore.

Dans l'extraction du chloroginate double de caféine et de potasse de 100 grammes de café, par le procédé de Payen, l'alcool qui a laissé cristalliser ce sel contient une matière visqueuse souillant aussi les cristaux et qu'on enlève à ceux-ci par des lavages à l'alcool. Cette matière, redissoute dans l'eau, est mise en contact avec de la levûre. Après deux heures, la fermentation est très-active. Elle est terminée après douze jours et il s'est dégagé 1gr3 d'acide carbonique; soit sucre environ 2gr.6 pour 100.

Je résume dans le tableau suivant le résultat de ces premières recherches et, à côté, je mets les nombres déduits des expériences de Payen.

	MES CHIFFRES POUR 100 DE CAFÉ MYSORE, NON DESSÉCHÉ	LES CHIFFRES DE PAYEN POUR 100 DE CAFÉ
Eau hygroscopique	de 6.3 à 15.7 (1)	10
Substances grasses	12.68	10 à 13
Glucose	2.60	
Dextrine	»	15.5
Acide indéterminé	»	
Légumine, caséine	1.52	10
Albumine	1.04	»
Chloriginate double de potasse et de caféine.	»	3.5 à 5
Soit acide chloriginique	9.0 environ	de 2.22 à 3.17 (2)
Caféine libre	»	0.8
Soit caféine totale (3)	de 0.42 à 1.31	1.815 à 2.250 (4)
Substances minérales (cendres)	3.882	6.697
Extrait de café par l'eau froide	24.97	»
— par l'eau bouillante	37.20	»
— par l'alcool à 60° centigrades.	23.150	»

(1) Chiffre le plus haut et le plus bas donné par quatre-vingte espèces de café.
(2) A raison de 65.5 d'acide pour 100 de sel, selon Payen.
(3) A raison de 29 de caféine pour 100 de sel, selon Payen.
(4) Soit caféine libre, 0.8, et caféine combinée, de 1.055 à 1.450. Ce chiffre est infiniment trop élevé, personne n'ayant extrait du café plus de 2 grammes de caféine pure pour 100.

Dans la suite de ces recherches, j'expliquerai comment je suis arrivé aux chiffres que je donne pour l'acide chloriginique et la caféine.

ÉTUDE HISTORIQUE ET CHIMIQUE

POUR SERVIR A

L'HISTOIRE DE LA FABRICATION DU ROUGE TURC OU D'ANDRINOPLE

ET A LA THÉORIE DE CETTE TEINTURE (1)

Par Théodore Chateau

Chimiste, membre correspondant des Sociétés industrielles de Mulhouse, d'Amiens, d'émulation de la Seine-Inférieure, des sciences de Lille, etc.

QUATRIÈME PARTIE

THÉORIES DIVERSES PROPOSÉES POUR LE ROUGE TURC

Dans cette quatrième et dernière partie de ce Mémoire, nous passerons en revue, autant que possible chronologiquement, les diverses opinions émises jusqu'ici, sur la théorie de la fabrication du rouge d'Andrinople.

§ LXVI

La plus ancienne opinion est, nous le croyons, celle que Macquer a émise dans son *Dictionnaire de chimie* (2).

OPINION DE MACQUER

« En examinant, dit-il, les effets de toutes les opérations compliquées, en quoi consiste le procédé du Levant ou d'Andrinople, pour faire prendre au coton un rouge de garance infiniment plus beau et plus favorable que celui que l'on peut faire par la méthode ordinaire, j'ai été frappé d'une singularité qui se trouve dans l'alunage de ce procédé du Levant, et qui consiste à mêler une grande quantité d'alcali fixe avec la dissolution d'alun avant d'en imprégner le coton.

Comme l'alun est certainement décomposé par l'alcali fixe dans cette opération, j'ai voulu découvrir quel était le résultat, et j'ai reconnu que l'alcali fixe, en même temps qu'il précipitait la terre de l'alun, en dissolvait lui-même une portion assez considérable, et que c'était le sel alcalin à base terreuse d'alun qui devenait le vrai mordant dans le procédé de teinture dont il s'agit. Je me suis assuré, en effet, par des expériences convenables :

1° Que les alcalis volatils ou fixes, surtout caustiques, pouvaient dissoudre et mettre à l'état salin une assez grande quantité de la terre de l'alun, même par la voie humide, et que, par la calcination, les alcalis fixes pouvaient dissoudre encore une quantité un peu plus considérable de cette même terre;

2° Que ce sel alcalin terreux se décomposait par l'eau seule, et encore mieux par la décoction de garance et autres teintures extractives, dont sa terre (l'alumine) saisissait la couleur, et avec laquelle elle formait une laque ou un précipité coloré, comme le font les mordants composés d'un acide et d'une terre ou d'un métal.

3° J'ai constaté, par nombre d'expériences, qu'en imprégnant du coton ou du fil d'une forte dissolution de ce mordant alcalin, sans aucune autre préparation préliminaire que le décruage et l'engallage, ces substances tiraient dans le bain de garance un rouge beaucoup plus plein et beaucoup plus beau que celui qu'elles peuvent tirer par l'alun; *que c'est par conséquent cet alunage alcalin auquel le rouge d'Andrinople doit principalement sa supériorité, et*

(1) Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, année 1876, janvier, p. 7; février, p. 152; mars, p. 301; avril, p. 401; mai, p. 500, et juin, p. 547.

(2) Macquer. — Paris, 1778, 2 vol. in-4°.

que, si les autres préparations du procédé du Levant contribuent à la beauté et à la solidité de la couleur, ce n'est qu'autant qu'elles disposent le coton et le fil à recevoir et à retenir une plus grande quantité du mordant alcalin à base de terre d'alun, qui est véritablement l'âme de cette teinture. »

§ LXVII

Le *Journal de Pétersbourg*, année 1776, où sont relatés les voyages de Pallas qui décrivent les procédés de teinture en rouge turc, suivis par les Orientaux, contient une Note du rédacteur qui présente un sérieux intérêt au point de vue de l'historique des théories du rouge d'Andrinople. — Voici cette Note :

« De la gélatine, de la colle forte ou du sang de bœuf, sont, avec la base de l'alun, les mordants propre à fixer la matière colorante de la garance sur le coton; mais cette triple combinaison doit en partie sa permanence à l'engallage, c'est-à-dire, au principe tannant du fustet ou de la noix de galle, qui rend insoluble la gélatine appliquée sur le fil du coton. Les lessives légèrement alcalines servent à redissoudre les parties grasses non combinées, les débouillis savonneux d'huile ou de graisse adoucissent le fil, et cette série d'opérations répétées communique au rouge d'Andrinople avivé par le savon une solidité presque inaltérable (1). »

§ LXVIII

OPINION DE M. LE PILEUR D'APPLIGNY

Théorie de la teinture en rouge des Indes, par Le Pileur d'Appligny (2).

« Pour la teinture des fils de coton, on mêle les crottes de brebis avec une lessive d'alcali fixe, qui retient les principes volatils de ces crottes, et empêche conséquemment la putréfaction. Lorsqu'on trempe à plusieurs fois le coton dans cette liqueur savonneuse, on l'imprègne des principes alcalins qui y dominent; et l'on sait, par expérience, que les matières qui ont été imprégnées une fois d'alcali volatil, les vaisseaux chimiques, par exemple, qui ont servi à en extraire, retiennent fort longtemps une odeur forte, peu différente du musc, même après avoir été frottés fortement avec du sable, des cendres, du savon, etc. A chaque fois qu'on fait sécher le coton au sortir de cette liqueur, l'évaporation des parties aqueuses procure aux principes alcalins qui se convertissent en terre, une plus forte adhésion dans les pores du coton; il en résulte de l'union de cette terre, avec une portion de l'huile qu'on a employée, un mastic que l'alun perfectionne ensuite; et voilà, en deux mots, la théorie de la fixité de cette teinture. »

§ LXIX

THÉORIE DE LA TEINTURE EN ROUGE SUR COTON, PAR CHAPTAL

On commence par décruer le coton, ou par en ouvrir les pores, pour qu'il puisse se pénétrer plus aisément des apprêts et des mordants.

Ensuite on l'imprègne d'huile, qu'on délaie convenablement par le moyen d'une lessive faible alcaline : on passe le coton, à plusieurs reprises, pour mieux répartir l'huile et la distribuer plus également sur toutes les parties.

Après cela, on engalle : et, ici, l'huile forme déjà une première combinaison avec la noix de galle, comme on peut s'en convaincre en mêlant une solution de savon à une décoction de noix de galle.

---

(1) Les expressions scientifiques, presque modernes, employées dans cette Note, ne correspondent certainement pas à l'année 1776; le style scientifique de cette époque est, pour le cas qui nous occupe, représenté par les écrits de Macquer et de Le Pileur d'Appligny. — Aussi nous donnons la date de cette Note sous toute réserve, car, au moment de nos recherches, il ne nous a pas été possible de pouvoir consulter l'original même du *Journal de Pétersbourg*.

(2) Le Pileur d'Appligny. — *L'Art de la teinture des fils et étoffes de coton*, 1798, 2e édition, p. 146. — 1re édition en 1776.

Cette première combinaison de l'huile avec la galle a déjà la plus grande affinité avec le principe colorant de la garance; mais la couleur est très-noire, très-sale, très-difficile à aviver. C'est pour cela qu'on ajoute à cette première combinaison un troisième principe qui rend le composé plus propre à fixer la couleur et à lui donner de l'éclat; ce troisième principe c'est l'alumine de l'alun.

Pour juger des effets de l'alun dans la teinture sur coton, il suffit de mêler une décoction de noix de galle à une dissolution d'alun : le mélange devient trouble dans ce moment, et il se forme un précipité grisâtre qui, desséché, est insoluble dans l'eau et presque dans les alcalis.

Voilà donc une combinaison à trois principes, fixée au coton par une affinité très-forte, et très-avide du principe colorant de la garance.

Lorsqu'on a saturé le mordant à trois principes, de toute la couleur qu'il peut prendre, les lavages à l'eau et l'avivage par les lessives alcalines ne font que dépouiller le coton de tout le principe colorant qui n'est pas fixé sur le mordant, et qui adhère plus ou moins au tissu du coton ou a du mordant qui n'est pas fixé.

Le coton ne retient, après ces opérations, que l'huile, la galle et l'alumine fortement combinées et saturées du principe colorant.

On peut y prouver, par l'analyse, l'existence de tous ces corps.

La composition acide dans laquelle on passe les cotons, sortant de l'avivage, ne produit son effet que sur la couleur qu'elle change et avive.

En résumé, Chaptal pensait que le but des travaux était de produire sur les fibres du coton une combinaison triple d'alumine, d'huile et de tannin, et de former ainsi un mordant qui seul peut fixer solidement la couleur de la garance.

§ LXX

APERÇU DE BANCROFT (1)

Bancroft adoptait l'avis de Chaptal, et cherchait des moyens plus simples d'obtenir la triple combinaison; mais tous ses essais n'ont pas réussi, car le meilleur de ses résultats n'a pas donné un rouge comparable en beauté et en solidité à celui qu'on obtient par les procédés ordinaires (2). Il pensait que la fixité de la couleur de garance dépendait d'une matière encore inconnue, existant dans le fumier ou le sang.

§ LXXI

OPINION DE VUTICH

D'après cet auteur, le traitement par les huiles ouvre le coton, qui prend mieux alors le mordant et la matière colorante; l'huile et le savon n'entrent pas en combinaison avec le coton. Dans le traitement par les alcalis, l'huile qui était dans le coton se transforme en savon et s'enlève; d'après cela, le coton n'augmenterait pas de poids. A l'engallage et l'alunage, le coton éprouverait une espèce de tannage; par cela, ainsi que les parties salines du sang, la matière colorante de la garance est fixée. Dans le bain de teinture, l'acide libre de la garance se combine avec l'albumine du sang et forme une combinaison savonneuse, et le phosphate de fer forme avec l'acide gallique du coton un précipité noir; la matière colorante de la garance devient libre et se combine au coton. Par le bouillage du coton teint dans des liqueurs alcalines, les combinaisons précédentes d'acide et de sang et le phosphate de fer qui restent sur le coton se dissolvent (3).

---

(1) Bancroft. — *Researches concerning the Philosophy of permanent colours, and the best means of producing them, by dyeing, calico printing,* etc. — 1813. — Bibliothèque du Conservatoire des Arts et Métiers, 8°, KF. 8.

(2) D'après l'opinion de Dingler, cela s'explique facilement, par ce que, dans aucun de ces essais, l'huile n'était oxydée sur le coton (Leuchs).

(3) Leuchs, 1829, t. I, p. 304.

§ LXXII

OPINION DE DINGLER (1)

D'après Dingler, le coton est pénétré d'huile en le traitant par des dissolutions savonneuses (*l'alcali sert à diviser l'huile*) ; cette huile est altérée par les séchages réitérés ; par l'exposition à l'air, elle attire l'oxygène, et se combine dans cet état intimement avec les fibres du coton : le coton gagne alors en poids. La fiente (ainsi que la fermentation) accélère l'oxydation, et par la même raison l'huile impure est préférable à la pure (2).

Les traitements suivants, avec les liqueurs alcalines, ont pour objet d'enlever l'huile qui n'a point été oxygénée ; un fort séchage doit complétement changer celle qui se trouve encore sur les fibres ; l'alunage qui suit produit une combinaison de l'alun avec du coton ; l'engallage tanne les fibres qui sont combinées avec l'huile oxygénée, et produit une combinaison d'huile altérée, d'alun et de tannin, qui rend la matière colorante si solide. Le but des autres travaux s'explique de lui-même.

§ LXXIII

OPINION DE VITALIS (3)

« Rien ne peut contribuer plus efficacement aux progrès d'un art, dit Vitalis, que la connaissance exacte des moyens qui sont employés dans la pratique de cet art. Quoiqu'une longue expérience puisse servir à recueillir beaucoup de faits, cependant, si l'on ignore les causes qui leur ont donné naissance, on est sans cesse exposé à faire de fausses applications ; on suit des procédés semblables dans des cas qui diffèrent essentiellement entre eux ; on tente des améliorations au hasard, et souvent sur de faux principes.

« Quoique nous soyons bien éloigné de penser que l'effet du décreusage soit de dilater les pores des matières à teindre, ou de les débarrasser de certaines substances dont ils sont obstrués, cependant nous regardons comme indubitable que le motif qui a conduit à cette opération est de purger d'abord les substances que l'on se propose de teindre, d'une matière huileuse ou résineuse qui enveloppe leurs fibres, et remplit les interstices répandus entre leurs filaments.

« C'est cette matière huileuse ou résineuse qui rend ces substances moins blanches, et qui affaiblit leur affinité pour l'eau, et pour les matières colorantes qu'elles doivent recevoir. Voilà pourquoi, en général, lorsqu'on veut obtenir les couleurs les plus brillantes, et leur donner le plus haut degré d'éclat et de vivacité, il est indispensable de ne s'arrêter dans le décreusage, et même dans le blanchiment, qu'au point où ces deux opérations pourraient endommager les substances en leur ôtant une partie de leur solidité ; car le décreusage et le blanchiment entraînent toujours une perte de substance plus ou moins considérable, et qui est inévitable.

« Il n'est pas nécessaire, il est vrai, de blanchir le coton avant de le teindre en rouge des Indes, mais cette couleur réussit d'autant mieux sur le lin ou sur le chanvre, que les deux

---

(1) *Journal de Dingler* (*Dingler's Polytechniches Journal*). — Dingler (Jean-Godefroi), pharmacien et chimiste allemand. Né à Deux-Ponts en 1778, mort en 1855. S'est beaucoup occupé, dans sa fabrique d'Augsbourg, d'améliorer l'art de la teinture et l'impression sur étoffe. — Plusieurs publications périodiques sur l'*Impression du coton ou des indiennes*, 1806-1807, 2 vol. ; 1815-1817, 4 vol. Fondateur du *Journal Polytechnique*, continué par son fils, Maximilien Dingler.

(2) En Angleterre on prend des huiles mucilagineuses (gallipoli) ; à Malabar, des huiles plus ou moins rances ; dans les Indes orientales, de l'huile de sésame, et aussi de la graisse de cochon, avec laquelle l'abbé Mazéas prétend avoir obtenu de meilleurs résultats qu'avec toute autre huile ou graisse ; en Arménie, on préfère l'huile de poisson à l'huile d'olive, et on regarde le suif comme meilleur que l'huile d'olive. Les huiles siccatives ne réussissent pas. L'huile de lin noircit la couleur (par désoxygénation). Il serait utile d'essayer si l'application des corps qui oxygéneraient l'huile produirait un bon effet.

(3) J.-B. Vitalis. — *Cours élémentaire de teinture*, etc. ; 1re édition, Rouen, 1827, p. 313 et suivantes, opinion, p. 335. — (Voir Deuxième Partie de ce Mémoire.)

substances ont été mieux purgées de la matière résineuse qui colore leurs surfaces, et il est très-vraisemblable que le décreusage à l'eau de soude ne suffit au coton que parce qu'il est moins chargé de matière colorante résineuse, dont on parvient à le dépouiller au moyen de l'alcali qui en opère la dissolution, surtout à l'aide de la chaleur.

« Les bains de fiente n'ont et ne peuvent avoir d'autre but que de rapprocher le coton, le lin et le chanvre, qui sont des substances végétales, de la nature des substances animales, ou, comme on s'exprime ordinairement, de les *animaliser* en quelque sorte, en les combinant avec la matière grasse qui fait partie de la fiente des quadrupèdes ruminants, et par conséquent de celle du mouton. Cette matière animale, dissoute dans la lessive alcaline de la soude, se trouve alors aussi divisée qu'elle peut l'être, et par conséquent dans l'état le plus favorable pour entrer en combinaison avec le coton. C'est ce que je crois avoir démontré dans un Mémoire que j'ai eu l'honneur de présenter, en 1806, à l'Institut de France, et qui a été imprimé ensuite dans le *Journal de physique.*

« L'art a donc encore cherché cette fois à copier la nature, et l'expérience prouve que ce n'a pas été sans succès.

« Les bains blancs qui succèdent aux bains de fiente portent sur le coton la matière mucilagineuse mêlée à l'huile, et qui, comme nous l'avons dit plus haut, concourt avec la matière azotée, fournie par les bains de fiente, à précipiter facilement la matière colorante rouge de la garance sur le coton. La propriété dont jouit le principe huileux de se combiner à la matière colorante autorise assez à penser que ce principe produit aussi par lui-même un effet utile.

« On comprendra aisément par là pourquoi le coton sera d'autant plus disposé à se charger de la partie colorante de la garance, qu'il y aura été mieux préparé par un certain nombre de bains, plutôt faibles que forts, mais donnés à diverses reprises, afin de ménager au coton la facilité de s'imprégner peu à peu de cette espèce de mordant, et d'en absorber à la longue une plus grande quantité, jusqu'à ce que son affinité soit satisfaite, ou jusqu'à ce qu'il soit arrivé au point de saturation, lorsqu'il s'agit d'obtenir des couleurs substantielles et bien nourries.

« Malgré le soin que l'on prend de tordre le coton, même au chevillon, après qu'il est sorti des bains de fiente ou des bains huileux, il est impossible que le coton ne retienne pas une certaine quantité de ces bains qui n'est qu'adhérente à la surface du coton, mais qui n'a point contracté d'union réelle avec lui, ou qui ne forme point avec lui une véritable combinaison chimique, et il est aisé de voir que la partie superflue de ces bains nuirait singulièrement à la combinaison des mordants qui doivent suivre, si l'on ne prenait la précaution de s'en débarrasser par le dégraissage : opération beaucoup plus importante que l'on ne pense communément, et qui demande à être exécutée avec tous les soins que nous avons recommandés ailleurs.

« Les lavages ont, en général, le même but que le dégraissage, et demandent aussi de grands soins.

« Quant à la dessiccation qui doit avoir lieu après la plupart des opérations, on en sentira aisément la nécessité, en considérant que l'humidité qui a été portée dans le coton par l'application d'un premier mordant deviendrait nécessairement un obstacle à l'introduction et à la combinaison d'un mordant subséquent. C'est pour cette raison qu'il ne suffit pas toujours de faire sécher à l'air, mais qu'il faut achever la dessiccation dans une étuve chauffée de 50 à 55° Réaumur, surtout pendant l'hiver, et lorsque le temps est chargé de vapeurs humides.

« Il sera toujours impossible de se rendre un compte exact de l'opération de l'engallage, jusqu'à ce que l'on sache au juste quels sont les principes qui sont fournis par la noix de Galle. Il paraît certain qu'elle contient un acide particulier nommé, par cette raison, *acide gallique;* mais qu'est-ce que le *tannin* qui accompagne toujours cet acide? La nature du tannin et sa composition sont-elles mieux connues aujourd'hui qu'elle ne l'étaient du temps de Berthollet, qui les regardait comme un *principe astringent,* mais que personne n'a jamais pu obtenir? Ne sommes-nous pas obligés de convenir qu'il en est de même du tannin que les chimistes les plus savants, et les plus habiles, n'ont pu encore isoler de toute autre substance étrangère à sa composition?

« Malgré le voile qui nous cache la nature des produits de la noix de galle, il n'est pas moins certain que ces produits, quels qu'ils soient, font non-seulement l'office d'un mordant, mais d'un mordant très-énergique, en agissant peut-être directement sur le coton qui a reçu les apprêts huileux, ou peut-être sur le mordant d'alun, comme nous allons bientôt le dire.

« En parlant de l'alun, nous avons dit que ce sel fournissait à la teinture un des mordants les plus énergiques, et il joue en effet un rôle très-important dans la teinture du rouge des Indes; mais quel est ce rôle? C'est un point qui ne pourrait être bien éclairci qu'autant que l'on connaîtrait parfaitement ce qui se passe lorsqu'on le met en contact avec les principes contenus dans le décoctum de la noix de galle. On sait bien que quelques gouttes de ce décoctum, versées dans une solution d'alun, y déterminent sur-le-champ un précipité de couleur blanche, qui, suivant M. Henry, chimiste anglais (1), n'est autre chose que de l'alumine qui a été séparée de l'acide sulfurique. On pourrait donc admettre que lorsque l'on passe du coton engallé dans une solution d'alun, ce sel est décomposé de manière que l'alumine abandonne l'acide sulfurique qui la tenait en combinaison, pour s'unir aux principes, quels qu'ils soient, provenant de la noix de galle, et qui ont été fixés sur le coton par l'engallage.

« Une première conséquence à tirer de là, c'est que, pour opérer cette précipitation de l'alumine, et la combinaison avec les produits de la noix de galle, sur le coton lui-même, il faut aluner à un degré de chaleur assez peu élevé, de 18 à 20 degrés tout au plus, parce qu'à une plus haute température, l'alumine, en se précipitant trop promptement, et en trop grande abondance, n'aurait pas le temps de se combiner à la noix de galle, et qu'ainsi il s'en déposerait une grande partie qui échapperait à la combinaison.

« Une seconde conséquence, non moins évidente, c'est que la combinaison de l'alumine avec la galle forme un nouveau mordant composé, qui s'unit aux mordants que le principe huileux et la fiente avaient déjà fournis.

« Remarquons que ce n'est pas sans raison que, dans l'alunage du coton que l'on veut teindre en rouge des Indes, on prend la précaution d'ajouter à l'alun ordinaire une certaine quantité d'alcali (1 once de soude environ par livre d'alun). En effet, l'alun étant un sur-sel, ou un sel avec excès d'acide, en saturant cet excès par la soude, on l'empêche d'agir sur le coton et de l'altérer. Un autre avantage qui résulte de cette pratique, c'est que l'affinité de l'alumine pour la galle augmente à mesure qu'elle est moins retenue par l'affinité qu'elle a pour l'acide sulfurique, d'où il suit que la nouvelle combinaison qui doit se former s'effectue avec plus de facilité. Il serait donc possible de se dispenser de saturer l'alun, dans le cas où l'on aurait donné au coton un grand nombre de sels, et surtout à un fort degré, comme cela se pratiquait autrefois.

« Peut-être les bains huileux que le coton a reçus, avant de passer en alun, contribuent-ils aussi pour quelque chose à la décomposition de l'alun, et en résulterait-il alors une espèce de savon alumineux qui, en se fixant sur le coton, deviendrait un mordant d'autant plus solide qu'il est tout à fait insoluble dans l'eau. »

Vitalis fait ensuite connaître l'opinion de Macquer, opinion citée au commencement de cette quatrième partie de ce Mémoire.

Il ajoute :

« Malgré tout le respect que nous professons pour l'autorité de Macquer, nous ne pouvons cependant partager ici entièrement son opinion.

« Nous admettons, avec cet illustre chimiste, que la saturation de l'alun par un alcali, ou plutôt que l'addition d'un alcali à l'alun, produit de bons effets dans l'alunage employé pour le rouge des Indes, ainsi que nous l'avons remarqué nous-même plus haut; mais cette modification apportée dans l'emploi de l'alun, quoique très-utile, ne nous paraît pas être, comme le prétend Macquer, la cause principale de la supériorité de couleur que prend le coton teint en rouge par le procédé d'Andrinople.

« En effet, la quantité de soude que l'on ajoute à l'alun, en la supposant même égale à la huitième partie du poids de ce sel, suffirait à peine pour saturer l'excès d'acide sulfurique

(1) *Repertory of Arts and Manufactures*, t. II, p. 262.

qui se trouve dans l'alun. L'alun ne peut donc devenir un mordant alcalin capable de dissoudre une grande quantité d'alumine, surtout si l'on fait attention que l'alcali ajouté à l'alun, bien loin d'être *caustique*, comme il devrait l'être, suivant Macquer, pour qu'il pût *dissoudre et mettre dans l'état salin une assez grande quantité de la terre d'alun*, est, au contraire, combiné avec une quantité notable d'acide carbonique, ou, pour me servir des expressions de l'ancienne chimie, qu'il est à l'état d'alcali *aéré*.

« A l'appui de ce raisonnement vient un fait décisif : c'est qu'en traitant du coton *décru* et *engallé* par l'alun préparé suivant la méthode de Macquer, jamais on ne parviendra à donner au coton, par le bain de garance, un rouge aussi vif et aussi solide que celui que prend dans le même bain le coton, lorsqu'il a reçu les apprêts huileux et les bains blancs, et nous nous croyons, à notre tour, fondés à dire que c'est principalement à ces apprêts que le rouge fait par le procédé du Levant doit sa supériorité sur le rouge de garance appliqué au coton qui n'a pas été préparé par les bains huileux.

« Le coton disposé, au contraire, par le procédé d'Andrinople, s'empare avec avidité de la partie colorante, dans l'opération du garançage, en la supposant bien conduite, c'est à-dire d'après les règles que nous avons données plus haut. La couleur extraite de la garance se fixe solidement sur le coton par l'intermédiaire des mordants qu'il a reçus, et avec lesquels il a été entièrement combiné d'avance, savoir : la matière grasse de la fiente, le principe huileux, le mordant de galle et d'alun auxquels il faut ajouter l'albumine que fournit le sang que l'on mêle au bain de garance, et peut-être d'autres matières animales, et quelques-uns des sels que contient ce liquide ; car il est bien prouvé que le sang n'agit point par la partie colorante rouge qui lui est propre, et qu'elle n'ajoute rien à la partie colorante de la garance.

« Le coton ne prend, dans le garançage, qu'un rouge terne et obscur, tirant plus ou moins sur le brun, et qui n'a rien d'agréable à l'œil; il a donc fallu imaginer un moyen de lui enlever cette teinte sombre, et de le rappeler à un rouge franc et bien déterminé. C'est à quoi l'on est parvenu par l'opération de l'*avivage*, dont l'effet est de découvrir la couleur rouge, masquée par une matière colorante brune, que le bain d'avivage dissout et sépare du coton. Le rouge, ainsi découvert, commence déjà à plaire à l'œil, et pendant longtemps on s'est contenté de ce rouge, auquel cependant on donnait un peu de vif en l'exposant pendant quelques jours sur un pré. Il est même encore quelques ateliers de teinture, en France et à l'étranger, où l'on se contente d'aviver ainsi le rouge des Indes.

« Mais, au moyen d'une dernière opération que l'on nomme *rosage*, le coton acquiert un éclat et une vivacité bien supérieurs à ceux que pouvait lui procurer l'avivage. Pour obtenir cet effet, on fait bouillir le coton pendant quatre ou cinq heures, comme il a été dit, dans une solution de savon blanc, à laquelle on ajoute une solution de sel d'étain, et avec laquelle il est dans l'usage de mêler une certaine quantité d'acide nitrique à 36 degrés. Il nous paraît que, dans cette opération, le savon et le sel d'étain se décomposent mutuellement; que l'acide hydrochlorique, ainsi que l'acide nitrique ajouté, s'emparent de la soude qui faisait partie du savon ; que l'huile, séparée de l'alcali, s'unit à l'oxyde d'étain pour former un savon métallique acide, qui achève d'éclaircir le rouge, et qui lui donne ce brillant qui le rend si flatteur à l'œil.

« Il ne faut point d'autre preuve de la nécessité d'être instruit en chimie pour bien pratiquer l'art de la teinture, que l'exemple qui s'offre ici dans le procédé du rouge des Indes. En essayant une théorie de ce procédé si compliqué dans ses opérations, je ne me suis point dissimulé la difficulté du travail, et elle sera sentie par tous ceux qui savent ce que c'est que d'appliquer les principes de la chimie aux arts, et surtout à l'art de la teinture.

« Quand je n'aurais fait que de préparer à d'autres la route à suivre, en la débarrassant d'une partie des épines dont elle est hérissée, j'espère que mes efforts n'auront pas été tout à fait inutiles. »

§ LXXIV

INDICATIONS THÉORIQUES DE M. D. GONFREVILLE SUR LA FIXITÉ DU ROUGE DES INDES, DE MADURÉ (1830)

..... « On voit par le système d'opérations que nous venons de décrire (les quatorze pre-

mières opérations) qu'on applique d'abord toute l'huile nécessaire à l'apprêt en un ou deux bains, puis qu'on donne une série de dix à douze bains de simple lessive de cendres d'oumeripfoundou.

« Il y a une différence notable alors dans notre système qui consiste à donner au contraire huit, dix et même douze bains d'huile, très-faibles à la vérité, et seulement un ou deux sels, ou quelquefois même aucun (1); cela est une différence essentielle; mais notre sel de soude, pour faire le bain blanc, est pur; l'alcali indien ne l'est pas, et par cela même devient plus favorable à leur système d'opération, et voici comment : dans ce procédé de Maduré on ne donne pas d'aluminage, et cependant la couleur obtenue est fixe au plus haut degré, et je ne crois pouvoir mieux expliquer cette anomalie qu'en reconnaissant que le sel de l'eau d'oumeripoundou contient quelque base outre l'alcali, qui fait un savon métallique qui fixe peu à peu l'huile et fait mordant.

« L'analyse, faite avec soin, a prouvé en effet la présence d'une certaine quantité d'argile, d'alumine, dans les cendres d'oumeripoundou (2).

« L'alumine soluble dans les alcalis s'applique ainsi en petite quantité à chaque opération appelée *sel*, mais ces douze bains successifs en fixent enfin une quantité suffisante pour dispenser de tout autre aluminage; je crois que c'est là la meilleure théorie à chercher dans le procédé de Maduré sans aluminage, et que cette dissolution très-faible de l'alumine dans un alcali serait le moyen certain d'augmenter encore la fixité de nos couleurs garancées (3).

« En donnant un nombre suffisant de bains sur cet apprêt primitif d'huile, nul doute qu'il ne se fixe ainsi sur le tissu quelque chose de semblable à un *oléate d'alumine* parfaitement insoluble, intimement combiné, et que l'action de l'air et de la lumière pendant plus d'un mois ne modifie encore avantageusement pour le but proposé. — Dans ce moment, les éléments de ce qui constitue l'apprêt doivent être parfaitement combinés au tissu.

« L'opération du dégraissage a un double but dans ce système d'opérations :

« 1° Non-seulement, comme dans notre système, d'enlever l'huile non fixée au tissu et tout l'alcali qui a servi d'intermédiaire pour rendre son application uniforme et plus facile, mais encore :

« 2° De dégorger le mordant qui a été fixé en même temps. L'huile seule a une affinité bien constatée pour la partie colorante du chaya-ver, mais il ne nous semble pas que cette affinité soit assez forte et puisse suffire pour fixer le teint au degré où on le trouve dans la teinture de Maduré. Il n'y a pas à douter un instant qu'il n'y ait là encore une base métallique incolore qui y concourt avec l'huile ; telle est notre opinion. »

(La suite prochainement.)

---

(1) Remarquons que D. Gonfreville donnait ces explications vers 1830.

(2) Voici, d'après M. Girardin, la composition de la soude extraite des *Salsola* :

Carbonate de soude (dominant).
Sulfate de soude.
Sel marin.
Sulfure de sodium.
Carbonate de chaux.
Alumine et silice unies en partie à la soude.
Oxyde de fer.
Charbon.
Phosphate de chaux et de magnésie.

(3) Rappelons que J.-M. Hausmann proposait déjà, en 1792, l'aluminate de potasse dans la préparation des mordants huileux pour la teinture en rouge turc.

LES DERNIERS PROGRÈS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. Hofmann.)

Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, 1876, livraisons de janvier, p. 28; février p. 99; mars, p. 228; avril, p. 398; mai, p. 461; juin, p. 554, et juillet, p. 706.

Aluminium et ses composés.

Par M. Rud. Biedermann,

Préparateur au laboratoire de l'Université de Berlin.

L'aluminium est le métal le plus répandu dans la nature. Parmi les corps simples qui composent l'écorce terrestre, il ne le cède, sous le rapport de la quantité, qu'à l'oxygène et au silicium.

L'aluminium ne se rencontre que dans le règne minéral; il ne prend aucune part dans les phénomènes de la vie des êtres organisés, bien qu'il soit contenu en plus ou moins grande abondance dans la couche de la terre où croissent les végétaux.

De même que les métaux des terres alcalines, le métal de l'alumine n'existe pas dans la nature à l'état isolé et pur, il ne s'y présente qu'à l'état combiné. Sous forme d'oxyde, de silicate, de phosphate, etc., il constitue l'élément essentiel d'un très-grand nombre de minéraux; il entre, en outre, dans la constitution de la plupart des pierres précieuses.

Les minerais d'aluminium les plus importants sont ceux qui sont formés essentiellement par l'oxyde d'aluminium ou alumine Al^2O^3; ce sont: le corindon, l'émeri, le rubis et le saphir.

Après ces corps viennent l'hydrate d'aluminium $H^2Al^2O^4$, qui forme l'élément principal de la bauxite et du diaspore, et les composés formés par cet hydrate, avec d'autres oxydes métalliques : le chrysobéryl $BeAl^2O^4$, la spinelle $MgAl^2O^4$, la ghanite $ZnAl^2O^4$.

La cryolithe est un fluorure double dont la composition est exprimée par la formule $Al^2F^6 . 3\,NaF$. Le kaolin ou *terre à porcelaine* est un silicate d'alumine ayant pour formule $Al^2O^3\,Si^2O^4 + 2\,aq$. La topaze est un silicate d'alumine anhydre, dans lequel une partie d'oxygène est remplacée par du fluor.

A cette catégorie de composés aluminés se rattache la quantité innombrable des silicates d'alumine doubles, parmi lesquels se trouvent en première ligne le feldspath orthoklaz $K^2Al^2O^4.Si^6O^{12}$, qui forme la partie prédominante du granite, du gneisse, de la seynite, du porphyre, du basalte, de la trachyte, etc.; le mica ordinaire $Mg^4Al^2O^7.Si^4O^8$, qui entre également dans la composition des corps précédents; la chlorite $MgAl^2O^4.(MgO^5.SiO^4)\,3\,aq$, qui existe comme minerai particulier, et comme élément prédominant de sortes de micas.

D'autres silicates doubles importants sont : l'albite ou feldspath sodique $Na^2Al^2O^4.Si^6O^{12}$, le mica potassique $K^2Al^6O^{10}.Si^6O^{12}.2\,H^2O$, l'émeraude ou béryl $Be^3Al^2O^6.Si^6O^{12}$, la famille très-nombreuse des zéolithes, à laquelle appartiennent la stilbite $CaAl^2O^4 . Si^6O^{12} . 6\,H^2O$, la prehnite $CaAlO^5.Si^3O^6.H^2O$, etc. La belle pierre bleue, le *lapis lazuli*, est un hydrosilicate double de silice et d'alumine contenant, en outre, du fer.

Nous bornerons là l'énumération des composés de l'aluminium. La plupart de ces corps n'ont pas seulement de l'intérêt pour la minéralogie et la géologie; plusieurs en sont recherchés comme objets de luxe, d'autres ont une grande importance comme matières industrielles. L'usage d'un grand nombre de ces derniers est sans doute très-ancien; cependant chaque année de la période de temps dont s'occupe ce *Compte-rendu* a vu, dans leurs applications, s'accomplir des progrès que nous aurons à signaler.

L'aluminium est employé dans l'industrie. Sa préparation est une des découvertes les plus célèbres du grand chimiste de Gœttingue, Frédéric Wöhler. Avant lui, Davy avait essayé d'obtenir le métal par réduction de l'alumine, mais il n'y réussit point. Plus tard, Oersted paraît avoir produit un amalgame d'aluminium en décomposant le chlorure par l'amalgame de potassium. D'après les propriétés de l'aluminium, Oersted avait dû employer soit du chlo-

rure d'aluminium humide, soit un amalgame de potassium qui contenait de la potasse hydratée, car ce n'est que mouillé avec une solution de potasse que l'aluminium s'allie au mercure. Avec les mêmes corps pris à l'état pur et sec, Wöhler ne put obtenir le métal par la voie suivie par Oersted. Il l'isola au contraire, en 1827, par une méthode qui depuis est devenue spéciale pour les opérations de cette nature, et qui est encore suivie aujourd'hui dans la préparation de l'aluminium et du magnésium. Wöhler employa le chlorure d'aluminium, qui se forme par la réaction d'un courant de chlore sur un mélange incandescent d'alumine et de charbon; il le fondit avec du potassium dans un creuset clos hermétiquement, et il obtint une scorie de chlorure de potassium, et de l'aluminium métallique isolé sous forme d'une poudre grise. Cette méthode, progressivement améliorée par son auteur, dans le mode d'exécution, fournissait des quantités d'aluminium suffisantes pour étudier le métal dans le laboratoire, mais trop minimes pour admettre l'idée d'une application pratique.

La fabrication industrielle de l'aluminium fut créée, en 1854, par H. Sainte-Claire Deville. Celui-ci se servit du sodium à la place du potassium. Il fit réagir le chlorure d'aluminium en vapeur sur du sodium échauffé, ce qui lui donna de l'aluminium métallique et un chlorure double d'aluminium et de sodium. Ce chlorure double, distillé dans un courant d'hydrogène, abandonna comme résidu des globules d'aluminium.

H. Sainte-Claire Deville étudia l'aluminium au point de vue de ses propriété. Il constata notamment que ce métal ne s'oxyde pas pendant la fusion et le moulage, qu'il reste brillant dans l'eau bouillante, et qu'il n'est pas attaqué par les acides étendus. Le savant chimiste donna, dans la suite, tous ses soins à la fabrication industrielle qu'il venait de découvrir. Ses efforts furent couronnés de succès, grâce à la libéralité de l'empereur Napoléon, qui seconda l'entreprise par une forte somme d'argent.

Ce fut d'abord dans la fabrique de produits chimiques de Javel, que l'aluminium fut préparé par la méthode industrielle; le produit figura comme objet de fabrique à l'Exposition universelle de Paris de 1855. Plus tard, Deville s'associa avec MM. Debray, Morin et les frères Rousseau. Dans la fabrique de ces derniers, la méthode s'améliora considérablement, et sous la direction de M. Morin, à Nanterre, et plus tard sous celle de MM. Merle et Usiglio, à Salindres, elle acquit le degré de perfection qu'elle a aujourd'hui. La méthode de Deville ainsi perfectionnée est suivie dans plusieurs fabriques.

La fabrication de l'aluminium a rendu de grands services, non-seulement à l'industrie, mais aussi à la science. Elle occasionna de nombreuses recherches, ayant pour but de trouver des procédés pour obtenir économiquement le chlorure d'aluminium et le sodium, qui sont les matières premières de la préparation de l'aluminium. Il en résulta une vive impulsion donnée à l'industrie qui met en œuvre la bauxite et la cryolithe. De plus, c'est en vue de la fabrication de l'aluminium que Deville chercha et trouva un procédé pour préparer à bon marché le sodium. Ce métal, qui encore en 1855 coûtait 2,000 francs le kilogramme, se vendait dix ans plus tard 15 francs le kilogramme dans le commerce. Aujourd'hui on fabrique la soude caustique pure avec du sodium! Mais c'est surtout au point de vue scientifique que la préparation économique du sodium a de l'importance, car on sait quel rôle ce métal joue dans les recherches du laboratoire, et combien il a contribué aux progrès de la chimie.

Au lieu du chlorure d'aluminium pur, Sainte-Claire Deville employa plus tard le chlorure double d'aluminium et de sodium. Ces chlorures attirent avidement l'humidité, et il en résulte la formation, sous l'influence de la chaleur, d'acide chlorhydrique et d'alumine. Celle-ci entoure les globules d'aluminium réduit d'une mince pellicule, qui rend leur fusion difficile et les empêche ainsi de se confondre en une masse unique. Mais cet inconvénient a disparu depuis que MM. Morin et Rousseau ont trouvé que l'enveloppe d'alumine peut-être dissoute par les fluorures. Il suffit aujourd'hui d'ajouter au chlorure double du spath fluor ou de la cryolithe, ainsi que Pelouze et Frémy l'ont conseillé les premiers.

La cryolithe décompose le chlorure double, mais on préfère la remplacer par la bauxite, depuis que celle-ci s'obtient en abondance et à bon marché.

H. Rose (1) préparait l'aluminium au moyen de la cryolithe, qui est un fluorure double

(1) *Berliner Academie Berichte*, 1855, p. 512.

d'aluminium et de sodium, dont la composition est analogue à celle du chlorure. Il chauffait des couches de cryolithe en poudre et de sodium, auxquelles il ajoutait du chlorure de potassium pour faciliter la fusion; il agitait la masse fondue avec une tige de fer et laissait refroidir. Mais le métal obtenu était fortement souillé de fer.

Ce procédé a été modifié par Wöhler (1) relativement au moyen de fusion. Wöhler fit usage d'un mélange de sept parties sel marin et neuf parties chlorure de potassium, qui lui permit d'opérer la fusion, même dans des creusets d'argile ordinaire. Il mêlait le mélange salin avec son poids de cryolithe en poudre, et il fondait 50 parties de ce mélange avec 8 parties de sodium. Le métal fourni par cette manière de procéder ne renfermait pas de silicium, mais le rendement n'était que le $^1/_3$ de l'aluminium de la cryolithe. — Il serait très-avantageux de pouvoir, par un moyen facile, isoler le fluorure d'aluminium de la cryolithe, car le fluorure renferme 32 pour 100 de métal, tandis que la cryolithe n'en renferme que 13 pour 100. Cette séparation n'a pu encore être exécutée jusqu'ici.

H. Brunner (2) a proposé de préparer le fluorure d'aluminium par l'action du fluor sur l'alumine; mais cette opération ne paraît pas être réalisable sur une grande échelle.

On préparait l'aluminium avec de la cryolithe, dans la fabrique d'Amferville-la-Mi-Voie, près Rouen; cette fabrique était sous la direction de MM. Ch. et A. Tissier, elle n'existe plus aujourd'hui. Actuellement on emploie principalement la bauxite. M. A. Wurtz nous a retracé le tableau de l'état actuel de la fabrication de l'aluminium; son travail fait partie du présent rapport.

On a cherché à remplacer le sodium par un agent de réduction plus économique. Nous allons citer un certain nombre de procédés imaginés dans ce but, dans le cours de ces dernières années.

M. Basset (3) affirme que tous les métalloïdes et tous les métaux qui décomposent le chlorure d'aluminium, avec formation de chlorures plus solubles ou plus volatils que lui ou que son sel double, formé avec le sodium, peuvent opérer la réduction de ces deux corps ; en conséquence, l'arsenic, le bore, le cyanogène, le zinc, l'antimoine et même l'étain, ainsi que l'amalgame de ces trois derniers métaux, peuvent servir à réduire le chlorure d'aluminium. Le zinc se prête le mieux à cet usage, en raison de son bas prix, de sa volatilité et de la facilité avec laquelle il s'allie à l'aluminium. Une partie du zinc se substitue à l'aluminium dans le chlorure double, et l'autre partie se combine avec l'aluminium isolé. En fondant à plusieurs reprises cet alliage avec du chlorure double, on peut rendre celui-ci plus riche en aluminium. On sépare le zinc de l'alliage par distillation.

En grand, l'opération s'exécute de la manière suivante : On fait fondre 3 parties de chlorure double d'aluminium et de sodium, auxquelles on ajoute l'acide chlorhydrique; après l'évaporation de l'acide, on mêle à la matière fondue 2 parties de zinc en grenaille. Celui-ci fond rapidement; on agite ; l'ensemble des chlorures s'épaissit et devient solide, tandis que l'alliage d'aluminium et de zinc qui s'est formé reste à l'état liquide. On porte la masse saline, formée de chlorure d'aluminium, de sodium et de zinc, dans un creuset ou dans un fourneau, et on y ajoute l'alliage obtenu dans l'opération précédente. On chauffe graduellement jusqu'au rouge le plus intense, et on maintient cette température pendant une heure. On agite alors la masse avec une baguette de fer et, après le refroidissement, on détache le métal du creuset. On produit ainsi un alliage qui renferme environ parties égales d'aluminium et de zinc. En le fondant de nouveau avec du chlorure double d'aluminium et de sodium, il devient très-riche en aluminium et ne contient plus que quelques centièmes de zinc. On l'en affranchit complétement par une nouvelle fusion avec du chlorure double, en y ajoutant en outre un peu de spath fluor, et en élevant la température au rouge blanc, afin de volatiliser les dernières traces de zinc. En employant du zinc pur, on obtient de l'aluminium pur au même degré.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCIX, p. 255.
(2) *Wagner's Jahresbericht*, 1856, p. 5.
(3) *Génie industriel*, 1864, p. 152.

La méthode de Basset a été expérimentée par M. Wedding (1), qui en recommande l'usage. Mais ce procédé, à cause de la haute température qu'il nécessite, demande beaucoup de précaution.

M Specht a également, déjà en 1860, décomposé le chlorure d'aluminium par le zinc; il a de même reconnu que le procédé pouvait avantageusement être suivi dans la pratique.

M. Dullo (2) trouve que la décomposition du chlorure d'aluminium par le zinc ne présente pas de difficulté, bien qu'elle se fasse un peu moins facilement que par le sodium.

Néanmoins cette méthode n'a pas cours dans la pratique, probablement à cause de la haute température qui est nécessaire pour chasser le zinc, et qui brûle une partie d'aluminium.

M. Dullo (3) conseille, en outre, de préparer le chlorure d'aluminium, non avec la cryolithe ou la bauxite, mais avec de l'argile, qui est très-bon marché. On fait un mélange intime de 100 parties d'argile aussi exempte que possible de fer et de sable, de 120 parties de sel marin, de 30 parties de poussier de charbon et d'une quantité d'eau convenable. Après la dessiccation de la masse, on la divise en morceaux du volume d'une noix, qu'on introduit dans une cornue d'argile ou dans un tube en argile réfractaire. On chauffe au rouge et on fait agir un courant de chlore. Il se dégage de l'oxyde de carbone et il se forme du chlorure d'aluminium et, vers la fin de la réaction, du chlorure de silicium. Ce dernier ne se produit que lorsque toute l'argile est transformée en chlorure; ce que l'on reconnaît à l'odeur de chlore qui apparaît à l'extrémité du tube ou de la cornue. Aussitôt ce moment arrivé, on cesse de faire arriver du chlore, on vide la cornue et on verse le mélange incandescent dans l'eau. On évapore la solution à siccité, afin de séparer une faible quantité de silice dissoute, provenant du chlorure de silicium. On reprend une seconde fois avec de l'eau et on évapore la solution à siccité.

Nous dirons quelques mots seulement d'un certain nombre d'autres procédés ayant le même but que le précédent, mais qui sont plus anciens que lui.

M. Petitjean (4) prépare l'aluminium par la décomposition du *sulfure*, qui s'obtient, d'après Fremy, en chauffant au rouge un creuset dans lequel on introduit, par le fond, un courant d'acide sulfhydrique gazeux. La décomposition peut s'opérer aussi en calcinant le sulfure d'aluminium mélangé avec de la limaille de fer.

M. Cumenge (5) calcine du sulfure d'aluminium avec de l'alumine ou du sulfate d'alumine anhydre. Il se dégage de l'acide sulfureux, et l'aluminium se sépare à l'état métallique. M. Johnson a pris un brevet pour un procédé analogue.

M. Corbelli (6), à Florence, a pris un brevet en Angleterre pour le procédé suivant : On mélange 100 parties en poids d'argile, avec 600 parties d'acide sulfurique anglais ou d'acide chlorhydrique très-concentré, et on chauffe le tout graduellement à la température de 450 à 500 degrés. A la masse résultant de l'opération, on mêle 200 parties de sulfocyanate de potasse et 150 parties de sel marin, et on porte le mélange au rouge blanc dans un creuset. — D'après les expériences de Deville, la réduction ne réussit pas par ce procédé.

M. Knowles (7) décompose le chlorure d'aluminium par le chlorure de potassium à une haute température.

M. Fleury (8), à Boston, isole l'aluminium de l'alumine. Il mélange celle-ci avec du goudron de houille, de la résine, du pétrole et autres substances analogues; il obtient ainsi une pâte, qu'il forme en bols arrondis. Les bols sont séchés, puis introduits dans un tube, dans lequel ils sont chauffés au rouge avec de l'acide carbonique, sous une pression de 20 à 30 chevaux

(1) *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 17.
(2) *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 16.
(3) *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 16.
(4) *Journal of Arts*, 1858, p. 282.
(5) *Rep. of patent. inventions*, 1858, p. 142, et *Wagner's Journal*, 1858, p. 2.
(6) *Rep. of patent inventions*, 1858, p. 300, et *Wagner's Jahresbericht*, 1858.
(7) *Rep. of patent inventions*, 1858, p. 249, et *Wagner's Jahresbericht*, 1858.
(8) *Chemical News*, 1869, n° 162.

par pouce carré. L'éponge d'aluminium qui résulte de ce traitement est fondue avec du zinc, que l'on sépare ensuite par distillation.

Mentionnons encore un procédé de M. Gaudin (1), auquel son auteur attribue l'épithète quelque peu douteuse d'*économique*. Ce procédé consiste à fondre ensemble des quantités égales de cryolithe et de sel marin, et de faire traverser la masse en fusion par un courant électrique. Au pôle positif s'échapperait du fluor, et l'aluminium s'accumulerait au pôle négatif.

L'aluminium du commerce n'est jamais pur, c'est ce que prouvent les analyses suivantes :

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Aluminium.....	88.35	92.969	96.253	92.00	92.5	96.16	94.7	....	....	97.20
Silicium.....	2.87	2.149	0.454	0.45	0.7	0.47	3.7	0.04	0.12	0.25
Fer.....	2.40	4.882	3.293	7.55	6.8	3.37	1.6	1.62	2.20	2.40
Cuivre.....	6.38	.....	.....	.....	....	.....	....	....	....	.....
Plomb.....	Traces	.....	.....	.....	....	.....	....	....	....	Traces
Sodium.....	.....	Traces	Traces	.....	....	.....	....	....	....	.....

1. Parisien, d'après Salvétat.
2. Parisien.
3. Berlinois, d'après Mallet.
4. Parisien, employé à La Haye.
5. Parisien, d'après Dumas.
6. Parisien, d'après Dumas.
7. Provenant de Bonn, d'après Kraut.
8. } Provenant de Morin et Comp., à Nan-
9. } terre (1862), d'après Kraut.
10. Même provenance, d'après Sauerwein.

L'aluminium est d'une belle couleur blanche légèrement nuancée de bleu. Il se laisse bien polir. Pour lui donner une belle surface mate, il suffit de le corroder légèrement avec une solution étendue de soude et de le laver ensuite avec de l'acide nitrique. L'aluminium est très-malléable et très-ductile; on peut l'obtenir en feuillets extrêmement minces et en fils très-fins. Sa dureté est presque égale à celle de l'argent; martelé, il est aussi dur que le fer doux. La tenacité de l'aluminium se rapproche, d'après M. de Burg (2), de celle du cuivre; Karmarsch (3) l'a trouvée inférieure même à celle du zinc. L'aluminium est sonore. Le son qu'il produit est semblable à celui du verre de cristal, et sa force est telle que pour les personnes nerveuses il cesse d'être agréable: c'est pour cette raison probablement que le conseil de Deville d'employer l'aluminium pour faire des cloches n'a pas été suivi.

L'aluminium a pour densité 2.56 à l'état fondu et 2.67 lorsqu'il est martelé; il est quatre fois moins lourd que l'argent. Il conduit l'électricité beaucoup mieux que le fer; il n'est pas magnétique. Son point de fusion est situé vers 700 degrés.

L'aluminium, en masse compacte, est inaltérable à l'air sec ou humide; même en fondant, il ne s'oxyde pas d'une manière appréciable. Chauffé en feuilles minces au contact de l'air, il brûle avec un vif éclat.

L'aluminium impur, et surtout à l'état divisé, perd rapidement son brillant au contact de l'air, par suite d'une oxydation superficielle. L'acide chlorhydrique, à tous les degrés de concentration, le dissout facilement avec dégagement d'hydrogène; il en est de même de l'acide sulfurique. La plupart des oxacides, et surtout l'acide nitrique, ne réagissent sur l'aluminium ni à chaud ni à froid. Les acides organiques, l'acide acétique et l'acide tartrique, par exemple, ont par eux-mêmes peu d'action sur lui, mais ils l'attaquent fortement en présence du sel marin (4), circonstance dont il faudrait tenir compte si l'on voulait employer l'aluminium pour en faire des ustensiles de cuisine.

(1) *Moniteur scientifique*, 1869, p. 62.
(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLI, p. 206.
(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLII, p. 441, et t. CLXII, p. 55.
(4) Fehling. *Neues Handwœrterbach der Chemie*, t. I^er^, p. 339.

L'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins n'attaquent pas l'aluminium même à une température élevée. Certains métaux s'allient facilement avec l'aluminium. Les alliages les plus importants sont ceux de cuivre avec 5 à 11 pour 100 d'aluminium; ce sont des bronzes d'une couleur d'or et très-faciles à travailler.

Au commencement, les applications de l'aluminium rencontraient une grande difficulté, parce qu'il était impossible de le souder. Mais ce problème a été résolu par M. Mourey (1), à Paris. Voici en quelques mots en quoi consiste son procédé.

Suivant les objets à souder, on emploie les cinq compositions suivantes :

	I	II	III	IV	V
Zinc.....	80	85	88	90	94
Cuivre.....	8	6	5	4	2
Aluminium.....	12	9	7	6	4

Pour préparer les soudures, on jette d'abord le cuivre dans le creuset. Lorsqu'il est fondu, on ajoute l'aluminium en trois ou quatre portions. On remue la masse en fusion avec une petite baguette de fer, et on ajoute la quantité nécessaire de zinc pur. Celui-ci fond très rapidement. Pour éviter l'accès de l'air qui oxyderait le zinc, on verse un peu de graisse ou d'huile de goudron sur le contenu du creuset. Lorsque le zinc est fondu, on remue de nouveau, et on verse dans une lingotière également enduite de graisse ou de benzine.

Pour opérer la soudure des pièces métalliques qu'on veut réunir, on les nettoie avec soin et, au moyen d'une lime, on rend légèrement rugueuses les surfaces à joindre. On recouvre ensuite ces surfaces avec la composition de soudure réduite en granules de la grosseur des grains de millet. On place alors l'objet sur des charbons de bois échauffés et on fait fondre la soudure au moyen d'un soufflet ou d'une lampe à essence de térébenthine de Richemont. Pendant qu'elle fond, on en égalise le trait extérieur pour la mettre à niveau avec la surface de l'objet, ce que l'on exécute en pressant légèrement avec un petit soudoir en aluminium pur. Il est nécessaire que le soudoir soit en aluminium, car tout autre métal s'allierait avec les éléments de la soudure.

Pour les articles de bijouterie et objets semblables, M. Mourey emploie la soudure n° 1; pour les objets de dimensions plus grandes, tels que cafetières, etc., il se sert du n° 4. Les soudures sont exécutées avec une telle perfection que des bandes de feuilles d'aluminium ainsi jointes, soumises à des efforts de flexion en tous sens, ne se brisent jamais sur la ligne de soudure, mais toujours en dehors d'elle.

D'après M. Bablon (2), il faut préalablement enduire galvaniquement l'aluminium d'une mince couche de cuivre qui doit servir de point d'appui aux grains de la soudure. Exécutée de cette manière, la soudure ne résisterait probablement pas à une traction un peu forte, vu que l'aluminium n'adhère que faiblement au cuivre; mais si les objets ne sont exposés qu'à des efforts de pression ou à des tractions transversales, ce procédé peut être utile.

La dorure et l'argenture de l'aluminium par voie galvanique ne présentent aucune difficulté. D'après M. Tissier, on peut aussi dorer l'aluminium sans avoir recours à la galvanoplastie, au moyen d'une solution de *sel d'or*, que l'on prépare de la manière suivante : on dissout 8 parties d'or dans de l'eau régale, on étend d'eau et on ajoute un lait de chaux avec lequel on laisse digérer pendant quelque temps. Il se forme un précipité d'aurate de calcium et d'hydrate de calcium; on le lave dans l'eau, puis on le traite par une dissolution de 20 grammes de sodium dans 11 grammes d'eau. La liqueur filtrée produit une dorure sur l'aluminium, même à froid (3).

Le placage de l'aluminium sur les autres métaux ou des autres métaux sur l'aluminium présente de grandes difficultés. Dans tout placage, il faut que les deux métaux soient d'abord

---

(1) D'après le *Traité de chimie* de Muspratt.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, 1873, t. XX, p. 317, et *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCX, p. 473.

(3) *Chimie* de Muspratt, à l'endroit cité.

fixés l'un sur l'autre par la fusion, et qu'il se superpose ensuite d'une manière parfaite et intime par le laminage. Or, d'après les expériences de M. Cl. Winkler (1), l'aluminium ne remplit pas ces conditions. La ductilité de l'aluminium est fortement altérée par le moindre mélange d'un métal étranger; il en résulte que lors même qu'on parviendrait à fixer par voie de fusion une couche d'aluminium sur un autre métal, il se formerait à leur point de contact un alliage très-fragile, qui serait réduit en poussière par le laminoir et, par conséquent, toute adhérence entre les deux métaux serait détruite. Mais le placage d'aluminium fût-il réalisable, il n'aurait pas une durée suffisante, car autant l'aluminium à l'état compacte résiste à l'action de l'oxygène et de l'acide sulfhydrique, autant il s'altère facilement lorsqu'il est à l'état divisé.

Ainsi que nous l'avons déjà dit au commencement, ce fut d'abord dans la fabrique de produits chimiques, à Javel, que M. Sainte-Claire Deville prépara de l'aluminium pour l'industrie, qui en confectionnait des objets de toute sorte. Ce savant, dans une lecture qu'il a faite dans une des *soirées de la Sorbonne* de l'année 1864, a cité une anecdote fort curieuse sur la découverte de l'aluminium que nous croyons nécessaire de reproduire ici (2). « Permettez-moi, en terminant, a dit M. H. Sainte-Claire Deville à son auditoire, de mentionner aussi un prédécesseur vraiment malheureux qui ne doit pas être oublié dans l'histoire de l'aluminium. Je dois sa biographie au général de Béville, qui l'a recherchée dans plusieurs auteurs latins. Un pauvre ouvrier a su séparer du verre, qui contient de l'alumine, un métal avec lequel il forma une coupe qu'il offrit à Tibère. L'empereur accepta la coupe et loua l'ouvrier outre mesure. Celui-ci, pour montrer à l'empereur les précieuses qualités de ce métal, prit la coupe et la jeta à terre; elle ne se brisa point; elle se déforma légèrement et put être réparée au moyen de quelques coups de marteau aussi facilement que si elle était en or ou en argent. Ce métal produit au moyen de l'argile était et ne pouvait être autre chose que l'aluminium. On demanda à l'ouvrier si le secret de sa préparation n'était connu que de lui seul. De moi seul et de Jupiter, répondit-il. Tibère, dans la crainte que la valeur de l'or et de l'argent ne fût dépréciée par un corps aussi vulgaire que l'alumine, fit détruire l'atelier de l'ouvrier et à lui-même il fit trancher la tête : « *eum decollari jussit imperator.* » A la fin de sa dissertation, M. Deville lut le travail du général de Béville, qui se termine en ces termes : « Je me suis laissé dire que M. H. Sainte-Claire Deville s'est rendu coupable du même crime d'aluminium, et que cependant l'empereur Napoléon lui a fait subir un traitement tout différent. Il est vrai que l'empereur romain s'appelait Tibère, tandis que le nôtre s'appelle Napoléon III » (3).

(*La suite de l'aluminium et ses composés à la prochaine livraison*).

---

(1) *Deutsche Industrie Zeitung*, 1872, p. 192, et *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCIV, p. 381.

(2) *Monîteur scientifique*, 1864, p. 488.

(3) Cette histoire est racontée à peu près de la même manière par plusieurs auteurs latins. Ainsi Petronius Arbiter dit (*Satyricon*, chap. LI. Éd. Büchler) : « Fuit tamen faber, qui fecit phialam vitream, « quæ non frangebatur. Admissus erga Cæsarem est cum suo munere; deinde fecit reporrigere Cæsarem, « et illam in pavimentum projecit. Cæsar non potè validius quam expavit; at ille sustulit phialam, collisa « erat tanquam vasum æneum. Deinde martiolum de sinu protulit, et phialam otio belle correxit. Hoc facto, « putabat se solium Jovis tenere; utique postquam ille dixit : Numquid alius scit, hanc condituram « vitreorum? Vide modo. Postquam negavit, jussit illum Cæsar decollari; quià enim, si scitum esset, « aurum pro luteo haberemus. »

Dio Cassius fait un récit tout semblable (*R. R.*, lib. LVII, c. XXI).

Pline dit ceci (*Hist. naturalis*. lib. XXXVI, cap. LXVI, § 195) : « Fuerat Tiberio principe excogitatum « vitri temperamentum, ut flexibile esset, et totam officinam artificis ejus abolitam, ne æris, argenti, « auri, metallis pretia detraherentur; ea æqua fama crebrior diù, quam certior fuit. »

On remarquera qu'il n'est question nulle part d'un métal extrait de l'argile, et que le vase est expressément désigné comme ayant été en verre (*vitreus*, ὑαλοῦς). Les difficultés surtout que présente l'obtention de l'aluminium ne permettent pas de penser qu'il s'agisse de ce métal.

Le but de ce récit se trouve plutôt dans le mot de la fin. (Voir pour le même récit l'article VERRE TREMPÉ, dans le numéro de mai, p. 531.)

SUR LA CONSTITUTION DES DÉRIVÉS DE LA BENZINE

Par M. E. NOELTING,

Ex-préparateur de chimie technologique à l'École polytechnique de Zurich (1).
Chimiste de la maison Renard, Villet et Bunand, à Lyon.

Aucun domaine de la chimie n'a peut-être été cultivé pendant les dernières dix années par un nombre de chimistes aussi considérable que le groupe des substances dites *aromatiques*. La raison en est sans doute que les résultats obtenus dans cette partie n'offrent pas seulement un intérêt théorique du genre le plus élevé, mais encore une importance pratique fort considérable. En effet, toute la classe des matières colorantes dérivées du goudron de houille qui depuis vingt ans forme la base d'une industrie grandiose et de jour en jour plus florissante, appartient au groupe des combinaisons aromatiques. Dans aucune branche de la chimie la théorie et la pratique ne se rapprochent d'aussi près, et dans aucune autre elles ne s'entr'aident autant que dans celle-ci. Toute découverte dans le domaine de la théorie trouve bientôt son application pratique, et les spéculations les plus abstraites en apparence servent au développement de l'industrie aussi bien que de la science. Rien d'étonnant donc que la littérature relative à cette classe de corps ait pris un développement si considérable que non-seulement le chimiste industriel, mais encore le chimiste théoricien non spécialement adonné à cette étude ait de la peine à trouver son chemin à travers le dédale des mémoires et des dissertations, à se débrouiller au milieu du chaos des théories et des hypothèses contradictoires. En effet, rarement les idées des chimistes ont autant varié, se sont modifiées autant en aussi peu de temps que sur les questions d'isomérie délicate si fréquentes dans cette classe de corps. Depuis peu de temps seulement le terrain a commencé à s'éclaircir, et la lumière et l'ordre sont rentrés dans ce domaine.

Nous nous étions proposé dans le travail suivant, de donner d'une part, un aperçu succinct de la question, de contribuer, d'autre part, dans la mesure de nos forces, à éclaircir les contradictions qui y régnaient encore.

Durant le cours de nos expériences (dont les premières ont été publiées il y a déjà plus d'un an et demi), un certain nombre de Mémoires fort importants ont paru, et grâce à ces travaux récents, dont les nôtres forment une faible partie, la question de la constitution des dérivés de la benzine se trouve maintenant amenée à une solution relativement satifaisante. M. Kékulé [1], le premier, montra que toute la classe des combinaisons aromatiques peut être considérée comme dérivant d'un seul hydrocarbure fondamental, la benzine. L'hypothèse élégante qu'il émit relativement à la constitution de ce corps expliquait d'une manière très-simple les cas d'isomérie si fréquents dans cette classe de corps, et suscita chez beaucoup de chimistes le désir de rechercher la position relative des chaînes latérales entrant dans le noyau benzénique. Cette recherche peut avoir deux buts distincts. Ou bien on cherche à établir à quel dérivé du même ordre un dérivé quelconque de la benzine correspond par ses chaînes latérales sans s'occuper de la position respective de ces chaînes dans le noyeau benzénique (détermination de la corrélation), ou bien on peut s'astreindre à déterminer la position relative, exprimable par des chiffres, des chaînes latérales dans un dérivé unique ou dans des séries entières (détermination absolue du lieu chimique).

Dans le premier cas, on procède indépendamment de toute formule pour la benzine, indé-

(1) Ce travail, dont les parties expérimentales ont été exécutées pendant le semestre d'été 1874 et le semestre d'hiver 1874-1875, a été présenté comme thèse inaugurale pour le doctorat à la Faculté de philosophie de l'Université de Zurich, au commencement de juillet 1875. Il a été remanié et complété dans la partie théorique en tenant compte des travaux parus depuis cette époque.

Il m'est un devoir agréable d'exprimer en ce lieu mes remerciements les plus sincères à MM. les professeurs Émile Kopp, décédé, hélas, depuis ce temps, et Victor Meyer, qui, pendant toute la durée de mon travail, ont bien voulu m'aider de leurs conseils judicieux et bienveillants.

pendamment même de toute hypothèse sur la combinaison des atomes de carbone dans les composés organiques; dans le second, on part d'une formule déterminée pour la benzine (par exemple l'hexagone de Kékulé), qu'on prend pour base de tous les raisonnement ultérieurs. On pourrait être tenté de croire que la valeur de tous les travaux se mouvant dans le second domaine dépendra de la valeur de l'hypothèse posée pour principe, et que toutes les conclusions tomberaient avec elle et perdraient leur fondement si la figure spéciale qui leur avait servi de point de départ était remplacée par une autre. Il n'en est rien cependant; les régularités trouvées, les lois entrevues ne peuvent être fortuites, et toute théorie nouvelle voulant remplacer l'ancienne devra les comprendre en elle et en donner une explication satisfaisante [2]. Quand la théorie des types a été remplacée par celle de l'atomicité ou de la quantivalence des atomes, on a pu convertir facilement les formules typiques en formules de structure, et toutes les conclusions tirées de la théorie ancienne ont naturellement découlé de la théorie nouvelle. De même si la théorie de Kékulé venait à être remplacée par une autre, les déductions de celle-ci devraient comprendre en elles toutes celles qu'on avait tirées de la première.

Pour ce qui concerne la constitution de la benzine elle-même, ce n'est point ici le lieu de s'appesantir sur la discussion de toutes les formules différentes qu'on a proposées pour expliquer les fonctions de cet hydrocarbure. Un très-grand nombre d'hypothèses ont tour à tour été soutenues et abandonnées, et la critique détaillée de ces travaux remplirait facilement l'espace d'un Mémoire entier [3]. Qu'il nous suffise de rappeler que toutes les formules ultérieurement proposées ont dû céder à la première, à celle de M. Kékulé. Cependant celle-ci n'est pas non plus parfaite, elle ne rend pas compte de tous les faits, et elle porte en elle certaines invraisemblances. Cependant personne ne saurait nier qu'elle n'ait rendu et qu'elle ne rende encore de très-grands services pour la classification, le système des combinaisons aromatiques, et c'est à ce titre qu'il nous semble tout à fait juste de la conserver et de la prendre pour base de nos raisonnements, en attendant qu'elle soit remplacée par une meilleure.

Un certain nombre de propositions peuvent déjà, pour le moment, être considérées comme certaines. C'est M. Ladenburg [4], s'appuyant sur ses propres travaux aussi bien que sur quelques autres, qui les a formulées le premier d'une façon précise :

I. — Tous les six atomes d'hydrogène du noyau benzénique sont équivalents entre eux; par conséquent, il ne peut exister qu'un seul corps de la formule C^6H^5x et qu'un seul de la formule C^6Hx^5.

II. — Quand un de ces atomes d'hydrogène est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes, il y a encore deux fois deux atomes d'hydrogène placés d'une façon symétrique par rapport au premier. Autrement dit, si la place désignée par (1) dans le noyau benzénique est occupée par un groupe quelconque, on n'obtient point en remplaçant successivement les cinq autres atomes d'hydrogène, cinq dérivés différents, mais seulement trois, car les corps obtenus en remplaçant les atomes d'hydrogène (2) et (3) sont identiques avec ceux qu'on obtient en remplaçant (6) et (5) par les mêmes groupes. A la position 1,2 correspond 1,6; à 1,3 1,5; à 1,4 enfin ne correspond aucune autre.

De là, il s'ensuit que trois modifications isomères sont possibles pour chaque dérivé bisubstitué de la benzine; et, en effet, elles ont été préparées dans presque tous les cas (comparez le tableau plus bas). Dernièrement divers chimistes croyaient pour certains dérivés avoir

découvert une quatrième modification, mais des recherches précises ont démontré que toutes ces observations étaient erronées.

Il s'ensuit de là que la formule de Kékulé, avec son enchaînement d'atomes alternativement double et simple, ne rend peut-être pas compte exactement des faits, car, d'après elle, il semblerait que les positions 1,2 et 1,6 ne devraient pas être identiques, tandis que 1,3 et 1,5 le resteraient.

Prenant pour point de départ les idées actuelles sur la quantivalence et l'enchaînement des atomes, il semble pourtant difficile, sinon impossible, d'en trouver une meilleure; une nouvelle preuve que nos théories n'ont pas encore atteint les limites de la perfection.

Dans ces derniers temps, on prend souvent pour base des déductions un simple hexagone, exprimant par là seulement l'enchaînement circulaire des atomes rendu probable par un grand nombre de faits, sans émettre aucune hypothèse sur la constitution intime du noyau (1).

Dans le cours de ce travail nous adopterons ce mode.

Les premiers essais de détermination absolue du lieu chimique des groupes substituants sont dus à M. Kékulé [4] et à M. Baeyer.

M. Kékulé admet qu'un atome ou groupe d'atomes étranger entrant dans le noyau benzénique diminue, chez les atomes d'hydrogène avoisinants, la facilité d'être remplacé par le même atome ou groupe, qu'un second atome semblable au premier se placera donc aussi loin que possible de celui-ci. Si l'on désigne les six atomes d'hydrogène, comme plus haut, par les chiffres 1 à 6, il se formerait des dérivés 1,4.

M. Baeyer, au contraire, s'appuyant sur certaines analogies dans la série grasse (formation du chlorure d'éthylidène au moyen du chlorure d'éthyle, etc.), pensa que des groupes semblables, loin de se repousser toujours, pourraient aussi bien s'attirer, donnant ainsi naissance à des dérivés 1,2.

L'expérience démontra plus tard que ces hypothèses correspondent toutes les deux à la réalité. En effet, dans certains cas, les dérivés 1,4 se forment seuls, dans d'autres, ils sont accompagnés de quantités variables de dérivés 1,2, dans des circonstances déterminées, les dérivés 1,3 se forment de préférence et quelquefois même ces trois sortes de dérivés prennent naissance simultanément.

Nous établirons plus loin à quelles lois obéit l'entrée successive des groupes substituants dans la benzine.

M. Körner [6] fut le premier qui s'occupât d'expériences sur la corrélation des dérivés de la benzine entre eux, et particulièrement des dérivés bisubstitués. Pour distinguer les trois séries parallèles, il choisit les préfixes ortho, méta et para qu'on avait déjà employées pour certains corps et il en fit la première application conséquente aux phénols iodés. Ainsi il appela ortho-iodo-phénol celui qui était préparé avec l'iodaniline ordinaire, para-iodo-phénol celui qui dérivait de la binitrobenzine, enfin méta-iodo-phénol la troisième modification qui se forme en petite quantité à côté de l'ortho quand on soumet le phénol à l'action de l'iode. Tous les dérivés bisubstitués qui par voie directe ou détournée pouvaient être transformés en un de ces iodophénols ou être préparés au moyen de celui-ci, étaient considérés comme faisant partie de la même série et désignés en conséquence.

---

(1) M. Havrez admet que les six atomes de carbone sont placés en cercle et que chacun d'eux est relié à ses deux voisins par *une valeur et demie*. Cette théorie qui, au premier abord, peut paraître un peu singulière, ne manque cependant pas d'une certaine vraisemblance.

Plus tard on employa ces mêmes dénominations pour distinguer d'autres dérivés qui n'avaient encore aucun rapport expérimental avec les phénols iodés. C'est ainsi qu'on appela dérivés ortho de l'acide benzoïque tous ceux qui se préparaient directement au moyen de cet acide, méta ceux qui correspondaient à l'acide salicylique, et on conserva le nom de para à ceux qui dérivaient par oxydation des toluènes substitués et qui portaient déjà avant cette désignation.

De la même façon on procéda pour les produits de substitution du toluène et d'autres classes de corps. Ces dérivés étaient bien, en partie du moins, en corrélation entre eux, mais ils étaient sans aucun rapport avec les dérivés benzéniques à 6 atomes de carbone.

Il s'ensuit donc tout naturellement que les dénominations ortho, méta et para n'avaient aucun rapport aux places qu'occupaient les chaînes latérales dans la benzine; elles ne devaient servir qu'à caractériser les corps de la même série, susceptibles d'être transformés les uns dans les autres.

Peu à peu on finit par donner à ces noms des significations plus précises; on posa assez généralement ortho = 1,2, méta = 1,3, para = 1,4, et on étendit bien souvent, sans aucun motif plausible, ces hypothèses à tous les dérivés bisubstitués de la benzine.

Les premières données expérimentales pour décider la question des positions furent apportées par MM. Græbe [7] et Baeyer [8]. M. Græbe déduisit de ses expériences sur la naphtaline la position 1,2 de l'acide pthalique. La formule de M. Kékulé pour la benzine admise, les arguments de M. Græbe sont concluants, mais ils tombent aussi avec cette formule. D'autres symboles, ainsi que M. Körner le fait remarquer, expliquent fort bien une naphtaline dans laquelle les deux noyaux seraient réunis par deux atomes de carbone dans la position 1,3 ou 1,4.

M. Baeyer, par son hypothèse sur la formation du mésitylène au moyen de l'acétone, rendit fort probable à la fois le symbole de Kékulé et la position 1,3 de l'acide isophtalique.

M. Ladenburg, [9] peu après, s'appuyant sur les expériences de MM. Hübner et Petermann [10] démontra, indépendamment de toute formule pour la benzine, la position 1,4 de l'acide téréphtalique ainsi que des dérivés para du tolnène et de l'acide benzoique.

L'hydroquinone, à laquelle M. Græbe [11], sans motif bien concluant, attribue la position 1,2 et la résoreine que, par suite de ses rapports avec l'acide téréphtalique, on considérait comme dérivé 1,4, servaient également de point de départ aux spéculations sur les lieux chimiques.

Plus tard, cependant, on reconnut que ces dernières hypothèses manquaient de fondement et que toutes les déductions basées sur les bioxybenzines n'étaient pas concluantes.

Enfin les beaux travaux de M. V. Meyer [12] rattachèrent un certain nombre de représentants de la série benzoique aux acides phénylènebicarboniques, établirent les rapports des dérivés ortho de l'acide benzoique et des dérivés méta du toluène avec l'acide isophtalique, et déterminèrent avec certitude la constitution des produits monosubstitués de l'acide benzoique, des crésylols, des acides toluiques et des xylènes.

Il n'en était pas de même des dérivés de la benzine à six atomes de carbone. Seule la transformation de la benzine bibromée solide (P. de fus. 89 degrés) en acide téréphtalique effectuée par M. V. Meyer les reliait aux acides phénylène-bicarboniques. Pour le reste, s'appuyant sur le dogme de la position 1,2 de l'hydroquinone et la corrélation de l'acide téréphtalique avec la résorcine, on regardait les dérivés de l'aniline et du phénol formés directement comme appartenant à la série 1,2; ceux qui, en petite quantité, prenaient naissance à côté de ceux-ci comme 1,3, et ceux qui correspondaient à la binitrobenzine ordinaire comme ayant la position 1,4.

Lorsque la somme des faits acquis augmenta de plus en plus, grâce surtout aux travaux de MM. Zincke [13] et Salkowski [14], les passages en apparence contradictoires d'une série à une autre augmentèrent également, et la confusion dans les opinions relatives aux questions de position arriva au comble, ainsi qu'en fait foi la littérature chimique des années 1872 et 1873.

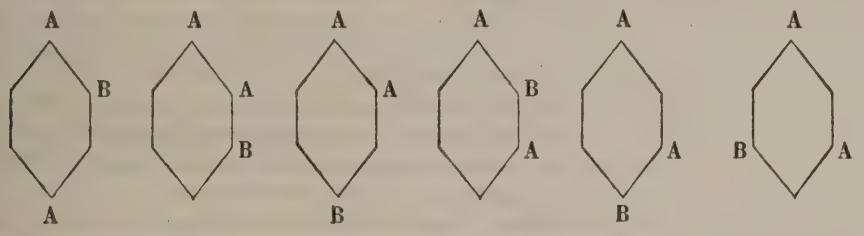
M. Petersen [15], le premier, eut la perspicacité de porter la lumière dans ces ténèbres.

Dans un Mémoire très ingénieux qui, cependant, lors de son apparition, fut apprécié peu et critiqué beaucoup, il revendiqua l'hydroquinone comme appartenant à la série 1,4 et rangea la binitrobenzine dans la série 1,3; en outre, il émit l'opinion que les passages d'une série

à une autre au moyen de la fusion avec la potasse ou de la distillation avec le cyanure de potassium ne devaient pas inspirer une confiance illimitée, et que les réactions par voie humide se faisaient en général d'une façon plus normale.

MM. Salkowski [16] et Wurster [17] prouvèrent ensuite, en s'appuyant sur la constitution des trois acides phtaliques, l'un la position 1,4 de l'hydroquinone, l'autre la position 1,3 de la binitrobenzine. Mais il était réservé à M. Körner d'éclaircir complétement la constitution des dérivés de la benzine à 6 atomes de carbone pris à part sans s'appuyer aucunement sur la constitution des acides phénylène-bicarboniques. Dans son grand Mémoire : *Studj sull' isomeria delle cosi delle sostanze aromatiche a sei atomi di carbonio* (*Gazzetta chimica italiana*, 1874, p. 305 et suivantes), M. Körner émit l'opinion que d'une part la constitution des trois acides phénylène-bicarboniques n'était pas fixée avec assez de certitude et que, d'autre part, ces acides ne pouvaient servir de base à déterminer la position des dérivés de la benzine à 6 atomes de carbone, parce que les passages de ceux-ci à ceux-là n'étaient pas très-nets et demeuraient sujets à des transpositions moléculaires. En même temps il produisit les données expérimentales nécessaires pour déterminer définitivement le lieu chimique des dérivés di et trisubstitués de la benzine à 6 atomes de carbone.

L'inspection de la formule de la benzine nous démontre qu'un dérivé bisubstitué quelconque $C^6H^4A^2$ peut donner par l'entrée d'un nouvel élément B, un, deux ou trois produits de substitution isomères $C^6H^3A^2B$, selon que les deux groupes (1) A avaient dans le dérivé primitif les positions 1,4, 1,2 ou 1,3.



M. Körner démontra que la benzine bibromée solide (P. de fus. 89 degrés) ne donne qu'un seul dérivé nitré, que celle de M. Riese en donne deux, et celle de MM. Meyer et Stüber trois.

Il montra ensuite que la première ne peut donner naissance qu'à une seule benzine tribromée, la seconde à deux, la troisième enfin à tous les trois, et que ces trois benzines bibromées peuvent être obtenues la première au moyen d'une, la seconde au moyen de deux, la troisième au moyen de trois bibromanilines isomères.

La première a donc indubitablement la position 1.4, la seconde 1.2, la troisième 1.3.

Pour ce qui concerne les benzines tribromées, celle de Mitscherlich qui dérive de toutes les trois benzines bibromées ne peut avoir que la constitution 1, 2, 4; la seconde, découverte par M. Körner, ne dérivant que de deux benzines bibromées de la 1.2 et de la 1.3, a la position 1, 2, 3; pour la troisième enfin, celle de M. Stüber qu'on n'obtient qu'au moyen de la 1.3 bibromobenzine, il ne reste plus que la position 1, 3, 5. M. Körner l'appelle la tribromobenzine symétrique.

M. Körner a appuyé ces conclusions par un très-grand nombre de passages d'une série à une autre, et il a rattaché les autres dérivés bisubstitués de la benzine aux benzines bibromées par des transformations parallèles. Les phénols n'ont été traités par M. Körner dans ce mémoire que d'une manière incomplète, mais ils avaient été peu avant le sujet d'un mémoire important de M. Post; les dérivés sulfoconjugués n'y sont pas traités du tout.

M. Griess [18] par d'autres voies était arrivé aux mêmes résultats. Il démontra que la phénylènediamine du point de fusion 140 degrés ne correspond qu'à un seul acide diamidobenzoïque; celle du point de fusion 99 degrés à deux, et enfin celle du point de fusion 63 degrés

(1) Ceci n'est vrai que pour les formules de Kékulé et de Havrez. Dans la formule prismatique, un corps 1.2 donne trois dérivés de substitution, tandis qu'un corps 1.3 n'en donne que deux. (LADENBURG.)

à trois; la première a donc la position 1.4, la seconde la position 1.2, la troisième la position 1.3. Ces résultats sont en parfaite concordance avec ceux obtenus par M. Körner. Toutes les contradictions dans le domaine des dérivés de la benzine à six atomes de carbone, contradictions qui avaient été déjà levées en partie par les travaux de MM. Wurster et Salkowsky, trouvaient ainsi leur explication. Cependant les passages des dérivés de la benzine à six atomes de carbone, aux benzines bihydroxylées, aux acides benzoïques substitués et aux acides phénylène-bicarboniques, offraient encore des difficultés.

MM. Petersen et Bæhr-Prædari [19] avaient obtenu par la fusion potassique du parachlorophénol de l'hydroquinone, conformément à la théorie, tandis que M. Faust [20] ne trouva comme produit de cette réaction que de la résorcine; M. von Richter [21] avait transformé la parabromonitrobenzine (P. de fus. 125 degrés) en acide métabromobenzoïque (P. de fus. 153 degrés), et la métabromonitrobenzine (P. de fus. 40 degrés) en acide ortho et parabromobenzoïque (ce dernier ne se formant qu'en très-petite quantité et probablement par transformation moléculaire de l'acide ortho), et il avait trouvé dans les toluènes bromonitrés des résultats analogues, également en désaccord avec tous les autres faits acquis (1). MM. Irelan [22] et Garrick [23] avaient, au moyen du cyanure de potassium, transformé en acide téréphtalique l'un l'acide bromophénylsulfureux, l'autre l'acide phénylène-disulfureux, tandis que par fusion avec la potasse ces deux acides fournissent de la résorcine. Comme d'une part l'acide téréphtalique, d'autre part l'hydroquinone appartiennent certainement à la série 1.4 (2), les passages en question ont dû être entachés de transposition moléculaire, ou bien les substances employées n'étaient point pures et unitaires, mais constituaient des mélanges dont un des composants avait donné la résorcine et l'autre l'acide téréphtalique. Dans le premier cas, une au moins des deux réactions se passait d'une manière anormale et n'était en conséquence pas applicable à la détermination des lieux chimiques.

D'après les conseils de M. le professeur Victor Meyer, nous avons soumis ces réactions à un examen approfondi, et nous sommes arrivé à la conclusion que la distillation avec le cyanure de potassium fournit en général des rendements très-faibles, mais qu'elle paraît donner des résultats normaux et concordants. Quant à la fusion potassique, il a été constaté par divers chimistes et par nous-même dans ces derniers temps, que, dans un très-grand nombre de cas, elle donne des résultats anormaux. Il paraît que les dérivés monohalogénés du phénol, les acides phénylsulfureux halogénés, enfin les acides phénylène-disulfureux peuvent tous, dans certaines conditions, donner de la résorcine, et la formation de cette matière ne peut donc en aucun cas donner des renseignements sur la constitution du corps au moyen duquel elle a été obtenue.

Pour les dérivés sulfoconjugués et halogénés de l'acide benzoïque et du toluène, la fusion potassique n'est pas non plus applicable; en effet, des transpositions moléculaires partielles y ont été constatées depuis longtemps [24], et récemment M. Ost [25] a obtenu au moyen de l'acide chlorosalylique, non de l'acide salicylique comme l'exigerait la théorie, mais de l'acide métoxybenzoïque. Nous croyons en conséquence, d'accord avec MM. Fittig et Mager et beaucoup d'autres chimistes, que la fusion potassique est une réaction qui doit être absolument supprimée dans les recherches relatives au lieu chimique.

Pour résoudre le problème que nous nous étions posé, il fallait d'abord examiner si l'acide bromophénylsulfureux et l'acide phénylène-disulfureux étaient des corps uniques. S'ils ne l'étaient pas, il fallait en extraire des substances unitaires; s'ils l'étaient, il fallait préparer des isomères unitaires de l'un ou l'autre de ces deux corps, et examiner leurs produits de réaction avec le cyanure de potassium et la potasse fondante.

Ce dernier but pouvait être atteint par des voies diverses. L'acide bromophénylsulfureux obtenu par M. Meyer au moyen de l'acide nitrophénylsulfureux, en l'amidant, le transformant

---

(1) Depuis ce temps, M. von Richter, dans un Mémoire de très-grand intérêt (*Berliner Berichte*, t. VIII, p. 1418), a expliqué comment cette réaction ne pouvait donner les résultats normaux qu'on en attendait, et il a complétement éclairci le mécanisme de cette transformation extraordinaire.

(2) En effet, la 1.4 phénylène-diamine et le 1.4 amidophénol donnent par oxydation de la quinone; le 1.4 diazoanisol, traité par l'eau, se transforme en hydroquinone.

en composé diazoïque, et traitant celui-ci par l'acide bromhydrique, pouvait être remis à l'étude (En même temps que nous avons publié dans les *Berliner Berichte* un résumé de nos travaux, M. Limpricht annonça qu'il avait transformé l'acide bromophénylsulfureux en question en acide isophtalique), ou bien en éliminant le groupe AzH^2 de l'acide amidophènylène-disulfureux $C^6H^3AzH^2(SO^3H)^2$, on pouvait obtenir un acide phénylène-disulfureux dont les groupes SO^3H ne pouvaient se trouver vis-à-vis l'un de l'autre dans la position para 1.4; ou la parabromaniline aurait pu fournir, en y introduisant le groupe SO^3H et en éliminant le groupe AzH^2, un acide bromophénylsulfureux n'appartenant pas à la série para; enfin, en introduisant dans l'acide bromophénylsulfureux ordinaire (préparé avec C^6H^5Br et H^2SO^4) dont nous avions reconnu la nature unitaire, un second groupe SO^3H et éliminant le brome, on pouvait arriver à un acide phénylène-disulfureux dans lequel les deux groupes SO^3H ne pouvaient avoir vis-à-vis l'un de l'autre la position 1.4, si, comme la transformation de l'acide bromophénylsulfureux en acide téréphtalique le faisait supposer, ils avaient cette position dans celui-ci. Sur les conseils de M. le professeur Meyer, nous choisîmes cette dernière voie qui semblait la plus simple; dans les autres, en effet, où il fallait passer par les combinaisons diazoïques, on risquait fort d'obtenir, comme dans presque toutes les transformations de ce genre, des acides souillés par des produits secondaires ayant le caractère de phénols, et rendant par leur adhérence tenace la purification très-difficile. En même temps, nous nous proposions d'étudier avec quelque détail, relativement à leur constitution, les dérivés sulfoconjugués de la benzine, assez peu connus sous ce rapport, et de réaliser des transformations de ces corps dans d'autres dérivés bisubstitués qui nous permettraient de tirer des conclusions sur leur structure. Vers la même époque, M. Limpricht publia les premiers résultats de travaux très-étendus et très-intéressants, entrepris par lui et ses élèves sur les dérivés sulfurés de la benzine. Quoique entrepris dans un but et par une voie toute différente, ces travaux donnent des résultats parfaitement concordants avec les nôtres, et confirment, comme on va le voir, pleinement les idées théoriques que nous avions émises.

PRÉPARATION DE L'ACIDE BROMOPHÉNYLÈNE-DISULFUREUX

La préparation de l'acide bromophénylène-disulfureux offrit au commencement quelques difficultés.

L'acide sulfurique fumant le plus concentré, même par une action prolongée à haute température, ne transforme pas entièrement l'acide bromophénylsulfureux en acide bromophénylène-disulfureux. J'obtins toujours des mélanges dont il aurait peut-être été possible d'extraire du disulfite pur par cristallisation fractionnée des sels de baryum, mais cette préparation aurait présenté des difficultés et occasionné des pertes considérables. Ainsi, je trouvai dans différents essais dans les cristallisations successives 23.5, 27.03, 26.68, 28.78, 28.9, 29.6, 29.7 pour 100 de baryum; tandis que $(C^6H^4BrSO^3)^2Ba$ en réclame 22.49, et $C^6H^3Br(SO^3)^2Ba$ 30.31 pour 100. La transformation en acide disulfureux s'effectue très-facilement et d'une manière complète d'après la méthode suivante : Sur de l'acide bromophénylsulfureux sec contenu dans un ballon, on fait arriver des vapeurs d'anhydride sulfurique jusqu'à liquéfaction complète, et on chauffe la masse visqueuse ainsi obtenue dans des tubes en verre résistant pendant dix à quinze heures entre 200-220 degrés. Dans ces circonstances les tubes s'ouvrent sans pression; si on élève davantage la température, par exemple jusqu'à 260-280 degrés, il arrive souvent des explosions, et, en ouvrant, il y a pression très-forte et dégagement abondant d'acide sulfureux.

Le contenu des tubes est coloré seulement en jaune ambré; il fut versé dans l'eau et transformé au moyen du carbonate de baryte ou de la baryte caustique d'après la manière ordinaire en sel de baryum, lequel, ainsi que l'analyse le démontre, était de suite parfaitement pur.

Pour l'analyse, le sel fut desséché à 170 degrés.

I. $0^{gr}.3919$ de matière ont fourni :
$0^{gr}.2011$ de sulfate barytique.

II. $0^{gr}.3152$ de matière ont fourni :
$0^{gr}.1630$ de sulfate barytique.

III. 0^{gr}.3702 de matière ont fourni :
0^{gr}.1504 de bromure d'argent et
0^{gr}.0026 d'argent métallique.

Ces nombres correspondent à la formule du bromophénylène-disulfite de baryum, $C^6H^3Br(SO^3)^2Ba$.

	Calculé.	Trouvé.	
Ba.....	30.31 pour 100.	30.17	30.41 pour 100.
Br.....	17.69 —	17.81	—

Le rendement est très-satisfaisant. Ainsi 25 grammes d'acide bromophénylsulfureux me donnèrent 35 grammes du sel de baryum pur en question.

Comme cet acide n'était employable pour le but que je m'étais proposé qu'à la condition d'être un corps unique et non un mélange de plusieurs isomères, je commençai par l'examiner sous ce rapport. En extrayant le sel de baryum par des quantités d'eau insuffisantes pour le dissoudre entièrement, je le partageai en plusieurs fractions, qui toutes avaient le même aspect. Elles étaient toutes très-solubles dans l'eau et cristallisaient de ce dissolvant en feuilles nacrées contenant de l'eau de cristallisation. Dans toutes les fractions, les solutions montrèrent des phénomènes de sursaturation très-remarquables. La substance desséchée à 170 degrés est très-hygrométrique et se combine à l'eau avec un dégagement de chaleur très-considérable. Toutes ces circonstances rendaient assez difficile la détermination de la solubilité et étaient cause qu'elle ne pouvait devenir très-exacte.

Fraction la moins soluble :

I. 1^{gr}.9010 de dissolution saturée à 22 degrés abandonnèrent :
0^{gr}.6888 de sel desséché à 170 degrés.

II. 13^{gr}.0497 de dissolution saturée à 21 degrés abandonnèrent :
4^{gr}.6239 de sel desséché à 170 degrés.

Fraction la plus soluble :

I. 2^{gr}.9344 de dissolution saturée à 22 degrés abandonnèrent :
1^{gr}.0968 de sel desséché à 170 degrés.

II. 18^{gr}.1825 de dissolution saturée à 21 degrés abandonnèrent :
16^{gr}.7565 de sel desséché à 170 degrés.

100 parties d'eau dissolvent donc, de la

	Fraction la moins soluble,	Fraction la plus soluble,	
A 21 degrés.....	54.9	59.1	parties de sel.
A 22 —	56.8	59.7	—

Quoique la solubilité soit sensiblement la même pour ces deux fractions, on n'aurait pu baser sur elle des conclusions certaines relatives à l'unité de la substance. Comme les chlorures des acides isomères montrent en général dans leurs propriétés des différences sensibles, je transformai une partie de mes fractions moyennes en sel de potasse et celui-ci en chlorure $C^6H^3Br(SO^2Cl)^2$ en le chauffant doucement avec le pentachlorure de phosphore. Ce corps cristallisé de l'éther anhydre se présente sous la forme de prismes blancs fusibles entre 103-105 degrés. La première et la dernière fraction furent ensuite transformées de la même manière en chlorures. Les deux substances étaient identiques sous tous les points; cristallisé de l'éther, le chlorure de la première fraction fondit entre 103-105 degrés, celui de la dernière entre 102-104 degrés. Leur aspect extérieur et leur forme cristalline étaient absolument les mêmes. Une petite quantité d'huile qui adhéra à celui de la dernière fraction pouvait facilement être enlevée en le pressant entre du papier joseph.

Il résulte de ces faits que l'acide bromophénylène-disulfureux est, du moins pour la plus grande partie, une substance unique.

En préparant ultérieurement cet acide, je préparai assez souvent, au lieu du sel de baryum, le sel de plomb; il est également très-soluble et ressemble beaucoup à celui-ci.

Il paraît cristalliser avec 2 molécules d'eau.

1^{gr}.7935 de matière ont perdu, à 170 degrés :
0^{gr}.1315 d'eau, ce qui fait 7.33 pour 100.

La formule $C^6H^3Br(SO^3)^2Pb + 2H^2O$ réclame 6.89 pour 100 d'eau.

D'autres sels de l'acide bromophénylène-disulfureux ne furent point préparés, ce corps ne m'offrant par lui-même aucun intérêt.

Je mentionnerai seulement que le sel de soude distillé avec le ferrocyanure de potassium donne des quantités très-appréciables d'un cyanure solide, au moyen duquel on pourrait peut-être réaliser la synthèse et déterminer la constitution d'un acide tricarbonique de la benzine.

ACIDE PHÉNYLÈNE-DISULFUREUX AU MOYEN DE L'ACIDE BROMOPHÉNYLÈNE-SULFUREUX

L'amalgame de sodium à 5 pour 100, ajouté à la solution aqueuse du sel de baryum ou de plomb, lui enlève aussitôt du brome. Cependant l'*élimination complète* de cet halogène est très-difficile à réaliser, et pour y parvenir il faut employer des quantités d'amalgame relativement très-considérables. Le meilleur mode opératoire consiste à ajouter peu à peu l'amalgame dans la solution chauffée vers 40-45 degrés, et à neutraliser de temps à autre par l'acide sulfurique ou chlorhydrique. Si l'on chauffe plus fort, vers 95-100 degrés par exemple, le groupe SO^3H est éliminé aussi partiellement, ce qu'on constate en acidulant par un dégagement d'acide sulfureux; à 45 degrés on ne s'expose pas à ce danger.

Pour examiner si l'acide contenait encore du brome, j'opérai de la manière suivante :

Une petite portion de la dissolution fut additionnée d'acide nitrique, le brome (et le chlore si l'on s'était servi de l'acide chlorhydrique pour aciduler pendant l'opération) précipité par le nitrate d'argent, la dissolution filtrée, l'argent en excès précipité par l'hydrogène sulfuré, la dissolution filtrée de nouveau, évaporée à sec, fondue dans un creuset de platine avec du carbonate de soude et du nitrate de potasse, et le brome recherché dans ce produit d'après la méthode ordinaire.

Quand il ne resta plus que des traces insensibles de brome, l'alcali en excès fut exactement neutralisé et le liquide évaporé jusqu'à cristallisation. Le chlorure ou le sulfate de sodium se séparèrent d'abord ; cependant il n'était pas possible d'obtenir le phénylènedisulfite de soude seulement d'une manière approchée, exempte de bromure de sodium. Pour obtenir cet acide à l'état de pureté, il aurait fallu, au moyen du perchlorure de phosphore, préparer le chlorure et transformer celui-ci directement en acide par l'acide sulfurique (d'après une réaction qui sera décrite plus bas), ou bien il aurait fallu préparer d'abord l'amide et transformer celui-ci par l'acide chlorhydrique en acide, ou par la baryte en sel de baryum. Comme je n'avais aucun intérêt à isoler l'acide, je soumis directement à la distillation le sel fortement desséché et mélangé avec environ son poids de ferrocyanure de potassium. J'obtins ainsi un cyanure cristallisé qui n'était imprégné que d'une quantité d'huile très-minime, et qui fut saponifié par une ébullition prolongée avec la potasse alcoolique au réfrigérant à reflux. Quand le dégagement d'ammoniaque eut cessé, l'alcool fut distillé, le résidu dissout dans l'eau, porté à l'ébullition avec du charbon animal, filtré, l'acide précipité par l'acide chlorhydrique, les eaux-mères traitées par l'éther pour enlever l'acide resté en dissolution et l'éther évaporé. Les deux portions furent alors réunies, portées à l'ébullition pendant quelque temps avec une grande quantité d'eau pour chasser l'acide benzoïque qui aurait pu se former; à chaud l'acide s'y était dissous complétement. La dissolution fut alors neutralisée par l'eau de baryte et évaporée. Au bout d'un temps assez long, quelques pellicules se séparèrent, mais elles ne contenaient que du carbonate de baryte et non du téréphtalate de baryte, et quelques impuretés; en effet, recueillies sur un filtre et traitées par l'acide chlorhydrique, elles ne laissèrent point de résidu soluble dans l'ammoniaque. En concentrant plus loin, il ne se sépara du sel de baryum que lorsque le liquide était évaporé à un très-petit volume. Il fut alors évaporé à sec, le résidu épuisé plusieurs fois par des quantités d'eau froide insuffisantes pour le dissoudre en entier, et l'acide précipité de chacune de ces portions. Il était soluble dans l'eau bouillante, cristallisait du sein de ce liquide par le refroidissement en aiguilles fines, facile-

ment solubles dans l'éther, l'alcool et l'esprit de bois. Il fondit au-dessus de 300 degrés et se sublima à plus haute température. Toutes ces propriétés le caractérisèrent sans aucun doute comme acide isophtalique. Pour l'identifier encore avec plus de certitude, on prépara l'éther méthylique en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec à travers la dissolution de l'acide dans l'alcool méthylique pur. Cristallisé dans l'alcool, cet éther se présenta sous forme d'aiguilles blanches fines fondant exactement à 64 degrés.

Toutes les portions me donnèrent le même acide; même dans la partie qui restait la dernière, je ne pus constater la présence d'acide téréphtalique.

On peut donc, appuyé sur ces faits, admettre que la distillation par le cyanure de potassium donne des résultats normaux, et désigner l'acide phénylènedisulfureux en question comme acide métaphénylènedisulfureux.

D'autres faits, parlant également pour l'admissibilité de la distillation avec le cyanure dans les recherches de lieu chimique, seront discutés plus bas. Le sel de sodium de l'acide métaphénylènedisulfureux brut fournit, par fusion avec la potasse, de la *résorcine*, dont la présence fut démontrée par le chlorure de chaux, le perchlorure de fer et la formation de fluorescéine au moyen de la réaction si sensible de M. Baeyer.

Si l'on chauffe le sel de sodium desséché avec le pentachlorure de phosphore, on obtient *le chlorure* de l'acide, qui se sépare de la solution dans l'éther exempt d'alcool sous forme d'une huile cristallisant au bout de quelque temps. En traitant ce chlorure par l'ammoniaque alcoolique qui provoque un dégagement de chaleur considérable, chassant l'ammoniaque en excès et l'alcool au bain-marie, enlevant le chlorhydrate d'ammoniaque formé par des lavages à l'eau froide, et cristallisant le résidu dans l'eau chaude, on obtient l'*amide*, qui cristallise en belles aiguilles blanches, solubles dans l'eau à chaud, très-peu solubles *à froid* et fondant à 227 degrés.

ACIDE PHÉNYLÈNEDISULFUREUX AU MOYEN DE L'ACIDE PHÉNYLSULFUREUX ET DE L'ACIDE SULFURIQUE FUMANT

Cet acide fut obtenu pour la première fois par MM. Hofmann et Buckton [26] en chauffant fortement l'acide phénylsulfureux avec l'acide sulfurique fumant, étudié plus tard par M. Garrick [23], et transformé par ce dernier d'une part en résorcine, d'autre part en acide téréphtalique.

Un acide préparé apparemment de la même manière que celui de M. Garrick fournit à MM. Barth et Senhofer [27] également de la résorcine, mais, au lieu d'acide téréphtalique, de l'acide isophtalique pur. M. Fittig [28], au contraire, ne put obtenir que de l'acide téréphtalique, tandis que MM. V. Meyer et Michler [29], en distillant du phénylènedisulfite de calcium brut avec du ferrocyanure de potassium, obtinrent les deux acides l'un à côté de l'autre, et l'acide isophtalique en quantité prédominante. Ils en conclurent que l'acide phénylènedisulfureux était un mélange de deux isomères en proportions variables. Cette hypothèse fut tout récemment confirmée par MM. Barth et Senhofer[30], qui isolèrent l'acide métaphénylènebisulfureux, et en décrivirent un grand nombre de sels qui diffèrent des sels de l'acide paraphénylènebisulfureux décrits par M. Garrick, et constatèrent également la présence de ce dernier.

De mon côté j'étais arrivé à des résultats semblables. Du phénylènebisulfite de potasse fut partagé par des cristallisations fractionnées en plusieurs portions, qui chacune séparément furent distillées avec du ferrocyanure de potassium, et les cyanures transformés en acides. La fraction la plus considérable, la troisième cristallisation et les eaux-mères évaporées à sec, me donna de l'acide téréphtalique facilement reconnaissable à son infusibilité, sa sublimation à température plus élevée, son insolubilité dans l'éther et le peu de solubilité de son sel de baryum.

Pour l'identifier sûrement comme acide téréphtalique, je préparai encore l'éther méthylique. Au lieu de traiter le sel d'argent par l'iodure de méthyle, j'essayai un procédé analogue à la préparation de l'éther isophtalique. L'acide fraîchement précipité fut mis en suspension dans l'alcool méthylique absolu, et soumis à l'action d'un courant de gaz chlorhydrique sec jusqu'à ce que tout se fût dissous. L'éther précipité par l'eau est immédiatement pur et fond à 138-139 degrés.

Une autre portion, la première cristallisation, me fournit, à côté de l'acide téréphtalique, une quantité à peu près égale d'acide isophtalique qui fut séparé du premier d'après la méthode de M. Fittig.

La portion qui avait fourni l'acide téréphtalique pur fut transformée en chlorure, et celui-ci purifié par cristallisation dans l'éther en présence du charbon animal.

L'amide préparé comme pour l'acide méta cristallisait également en belles aiguilles blanches, qui montrèrent un point de fusion constant à 210 degrés; il semblait être plus soluble dans l'eau chaude que son isomère.

Par transformation du phénylènebisulfite de potasse brut en amides, cristallisation fractionnée de ceux-ci, j'aurais pu probablement séparer complétement les isomères. Mais, d'une part, je pouvais atteindre le but que je m'étais proposé, l'étude de la réaction du cyanure de potassium sur des acides purs, d'une manière plus simple, et, d'autre part, j'étais en droit de supposer que MM. Barth et Senhofer feraient de ce sujet une étude approfondie (et c'est en effet ce qui vient d'avoir lieu); je ne poussai pas plus loin mes recherches dans cette direction.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LE CHLORURE DE BROMOSULFOPHÉNYLE

Qu'il me soit permis de mentionner encore un essai pour préparer l'acide bromphénylènebisulfureux qui n'eut pas à la vérité le succès espéré, mais donna un résultat inattendu et peut-être pas dénué de tout intérêt.

M. Oppenheim [31], en traitant le chlorure de benzoyle par l'acide sulfurique ordinaire, a constaté un dégagement abondant d'acide chlorhydrique, et la formation d'acide sulfobenzoïque qui, autrement, ne prend naisssance que par l'action de l'anhydride sulfurique sur l'acide benzoïque.

$$C^6H^5COCl + H^2SO^4 = C^6H^4\begin{cases} SO^3H \\ COOH \end{cases} + HCl.$$

MM. Otto et Brummer [32], en traitant par l'acide nitrique le chlorure de chlorosulfophényle, ont obtenu, avec élimination d'acide chlorhydrique et entrée du groupe AzO^2 dans la combinaison, l'acide nitrochlorophénylsulfureux.

$$C^6H^4\begin{cases} SO^2 \\ Cl \end{cases} Cl + HAzO^3 = C^6H^3\begin{cases} AzO^2 \\ SO^3H \\ Cl \end{cases} + HCl.$$

D'une manière analogue, j'espérais transformer le chlorure de bromosulfophényle par l'acide sulfurique en acide bromophénylènebisulfureux, d'après l'équation :

$$C^6H^4\begin{cases} Br \\ SO^2 \end{cases} Cl + H^2SO^4 = C^6H^3\begin{cases} Br \\ (SO^3H)^2 \end{cases} + HCl.$$

Le chlorure se dissout facilement dans l'acide sulfurique; à basse température, l'eau le précipite inaltéré de cette dissolution. Si l'on chauffe, de l'acide chlorhydrique commence à se dégager vers 80 degrés, et au bout de quelque temps une goutte versée dans l'eau n'y provoque plus de trouble. L'acide chlorhydrique fut alors chassé par un courant d'acide carbonique, le liquide versé dans l'eau, le sel de baryum préparé d'après la méthode ordinaire et soumis à la cristallisation fractionnée.

La première et la dernière portion furent analysées et donnèrent les résultats suivants :

Première fraction. I. $0^{gr}.4910$ de matière ont fourni :
$0^{gr}.1864$ de sulfate barytique.

II. $0^{gr}.6369$ de matière ont fourni :
$0^{gr}.3892$ de bromure d'argent.

Dernière fraction. III. $0^{gr}.5234$ de matière ont fourni :
$0^{gr}.1984$ de sulfate barytique.

IV. $0^{gr}.5570$ de matière ont fourni :
$0^{gr}.2120$ de sulfate barytique.

	CALCULÉ pour la formule $(C^6H^4BrSO^3)^2Ba$.	TROUVÉ	
		Première fraction.	Dernière fraction.
Ba.....	22.49	I. 22.32	III. 22.28
Br.....	26.27	II. 26.00	

Il s'était donc simplement régénéré de l'acide bromophénylsulfureux; l'acide sulfurique concentré avait en apparence hydraté le composé.

$$C^6H^4\begin{cases}Br\\SO^2\end{cases}Cl + H^2O = C^6H^4\begin{cases}Br\\SO^3H\end{cases} + HCl.$$

Le résultat resta le même en employant un très-grand excès d'acide sulfurique et chauffant à 170-180 degrés (Analyse IV, trouvé 22.38 pour 100 de Ba).

Le chlorure préparé au moyen du sel de baryte régénéré fondit à 75-76 degrés; il était donc identique avec celui qui avait servi de point de départ, et la réaction s'était passée sans transposition moléculaire.

L'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de bromosulfophényle est donc analogue, non à son action sur le chlorure de benzoyle, mais à celle sur les chlorures de phtalyle et d'acétyle. Peut-être une combinaison intermédiaire

$$C^6H^4\begin{cases}Br\\SO^2.SO^3H\end{cases}$$

se forme d'abord, et se décompose par l'action ultérieure de l'eau en

$$C^6H^4\begin{cases}Br\\SO^3H\end{cases} \quad \text{et} \quad H^2SO^4.$$

Acides bromophénylsulfureux d'origine différente.

Comme l'acide phénylènebisulfureux, l'acide bromophénylsulfureux préparé avec la benzine monobromée et l'acide sulfurique avait été transformé en résorcine (Garrick) [23] et en acide téréphtalique (Irelan) [22]. L'acide isobromophénylsulfureux qui prend naissance par l'action du brome sur l'acide phénylsulfureux et qui, d'après M. Garrick, forme des sels tout différents du premier, avait donné à M. Wœlz [33] également de la résorcine et de l'acide téréphtalique, et MM. Meyer et Ador [12], en transformant l'acide sulfanilique en composé diazoique et celui-ci, en le traitant par l'acide bromhydrique, en acide bromophénylsulfureux, avaient obtenu encore ces deux mêmes substances.

Ces trois acides étaient-ils identiques entre eux ou différaient-ils l'un de l'autre? Par l'action de l'acide sulfurique sur la benzine bromée et par l'action du brome sur l'acide phénylsulfureux se forme-t-il un dérivé unique ou un mélange d'isomères?

Ces questions méritaient d'être étudiées.

Acide bromophénylsulfureux par l'action de l'acide sulfurique fumant sur la benzine bromée.

Cet acide, découvert par M. Couper [34], fut étudié avec soin par M. Garrich [23], préparé de nouveau par MM. Hübner et Alsberg [35], qui en préparèrent quelques dérivés nouveaux, et remis récemment à l'étude par M. Goslich [36].

Pour constater si c'était un corps unique et pour comparer entre elles les diverses cristallisations fractionnées, je me servis du *chlorure* et de l'*amide* qui cristallisent tous les deux fort bien.

En employant des matériaux purs, on obtient le chlorure immédiatement à l'état de pureté en triturant le sel de potasse, de soude ou de plomb de l'acide avec le pentachlorure de phosphore. Cristallisé dans l'éther, le chlorure se présente sous forme de gros prismes fondant à 75-76 degrés, d'une odeur caractéristique et volatils avec les vapeurs d'eau.

Le dosage du chlore fut exécuté en décomposant le chlorure par la soude alcoollque pure, ajoutant de l'eau et de l'acide nitrique, chassant l'alcool et précipitant par le nitrate d'argent (1).

(1) Il est nécessaire de chasser l'alcool, car par son action sur l'acide nitrique, en présence de l'argent,

0gr.4126 de matière ont fourni :
0gr.2233 de chlorure d'argent et
0gr.0039 d'argent métallique.

	Théorie pour la formule $C^6H^4BrSO^2Cl$.	Expérience.
Cl.....	13.89	13.72 pour 100.

En traitant le chlorure par l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique, on obtient l'*amide*, qui cristallise en prismes blancs brillants, peu solubles dans l'eau froide, plus facilement à chaud, solubles dans l'alcool et l'éther et fondant après des recristallisations répétées à 166 degrés (M. Goslich trouve le point de fusion à 160-161 degrés).

La formule $C^6H^4BrSO^2NH^2$, que lui indique son mode de formation, fut vérifiée par une analyse exécutée d'après la méthode de M. Carius.

0gr.2231 de matière ont fourni :
0gr.1602 de bromure d'argent et
0gr.0086 d'argent métallique.

	Théorie.	Expérience.
Br.....	33.89	33.41 pour 100.

Chauffée doucement avec le chlorure d'acétyle, l'amide fournit un *dérivé acétylé*, très-bien cristallisé et qui possède un caractère acide prononcé; il fond à 199 degrés.

Si, au lieu de traiter le chlorure par l'ammoniaque, on emploie l'aniline, on obtient une *anilide* très-bien cristallisée et fondant à 119 degrés.

Par les agents réducteurs (le zinc et l'acide sulfurique), le chlorure passe à l'état de *bisulfure*, qui cristallise en lamelles brillantes semblables à l'anthracène et fusibles à 93 degrés.

L'analyse exécutée, d'après la méthode de M. Carius, confirma la formule $(C^6H^4Br)^2S^2$.

0gr.2084 de matière ont fourni :
0gr.1963 de bromure d'argent et
0gr.0073 d'argent métallique.

	Théorie.	Expérience.
Br.....	42.55	42.75 pour 100.

Plus tard, je vis que le chlorure et le bisulfure avaient déjà été préparés par MM. Hübner et Alsberg. La description de leurs propriétés et leurs points de fusion concordent entièrement avec les miens.

L'unité de l'acide bromophénylsulfureux fut constatée de la manière suivante :

Le sel de plomb obtenu au moyen de 150 grammes de benzine bromée chauffés au bain-marie avec l'acide sulfurique faiblement fumant fut partagé par des cristallisations fractionnées en plusieurs portions, qui furent transformées d'abord en sels de sodium, puis, au moyen du pentachlorure de phosphore, en chlorures. La première, la dernière et les fractions moyennes donnèrent toutes le même corps. Seul le chlorure provenant de la dernière portion était imprégné d'une petite quantité d'huile; cependant, pressé entre du papier joseph, il montra sans recristallisation aucune le point de fusion exact de 75 à 76 degrés.

Il ne se forme donc dans ces conditions qu'un seul et unique acide. M. Goslich, se fondant sur des déterminations de solubilité, arrive à la même conclusion.

M. Irelan a transformé le bromophénylsulfite de potasse par distillation avec le cyanure de potassium en un dicyanure phénylène qui, par l'action de la potasse alcoolique, fournissait de l'acide téréphtalique, résultat qui fut confirmé ultérieurement par MM. Barth et Seutrofer [27]. Non parce que je mettais en doute l'exactitude de ce fait, mais dans l'intention de me convaincre par l'expérience que la réaction était vraiment tout à fait nette et ne donnait lieu, à côté de l'acide téréphtalique, à aucun autre acide phénylènebicarbonique, je répétai le travail en question.

---

il se forme un composé argentique explosible (probablement du fulminate) qui se précipite avec le chlorure et qui, en brûlant le filtre, donna lieu à une détonation violente.

Environ 70 grammes de bromophénylsulfite de soude desséché furent distillés avec une quantité égale de ferrocyanure de potassium sec en plusieurs portions de 6 à 10 grammes chacune. Le cyanure obtenu fut saponifié par la potasse alcolique, l'alcool chassé par distillation, le résidu dissous dans l'eau, l'acide précipité et les eaux-mères reprises par l'éther qui n'en retira presque rien. L'acide précipité et celui des eaux-mères réunis furent portés à l'ébullition avec une grande quantité d'eau pendant quelque temps pour chasser l'acide benzoïque s'il s'en était formé, puis transformés au moyen de l'eau de baryte en sel de baryum. Pendant tout le temps de l'évaporation, il se séparait du sel; l'acide qui en fut retiré était, comme on devait s'y attendre, de l'acide téréphtalique. Après avoir évaporé jusqu'à un volume d'environ 15 centimètres cubes, je laissai refroidir, je filtrai et précipitai l'acide. S'il s'était formé dans la réaction de l'acide isopthalique, il aurait du se trouver dans cette portion. Il n'en était rien; l'acide montrait tous les caractères de l'acide téréphtalique; son éther cristallisait sous la forme des lamelles caractéristiques de l'éther téréphtalique et son point de fusion était situé à 138-139 degrés. Pas une trace d'acide isophtalique ne s'était donc formée.

Acide bromophénylsulfureux au moyen de la benzine bromée et de l'anhydride sulfurique.

En faisant réagir des vapeurs d'anhydride sulfurique sur la benzine monobromée, on obtient, à côté d'une certaine quantité de bibromosulfobenzide $(C^6H^4Br)^2SO^2$ fondant à 168 degrés, et identique avec celle que M. Armstrong [37] a obtenue par la réaction de l'acide chlorosulfureux $SO^2OH.Cl$ sur la benzine bromée, des quantités notables d'acide bromophénylsulfureux.

Quoique refroidie avec de la neige, la masse s'échauffa fortement pendant le passage de l'anhydride et devint bientôt solide. Elle fut versée dans de l'eau, le liquide séparé par filtration de la bibromosulfobenzide, et fut transformé d'après la méthode usuelle en sel de plomb. La première et la dernière cristallisation furent transformées d'abord en sel de soude, puis en chlorure, dont le point de fusion était chez tous les deux exactement à 75-76 degrés. Celui de la dernière cristallisation était imprégné d'une petite quantité d'huile qui fut enlevée en exprimant entre du papier joseph. Plus considérable que dans l'essai avec l'acide sulfurique au bain-marie, la quantité en était cependant insuffisante pour en permettre l'étude.

Acide bromophénylsulfureux par l'action de l'acide sulfurique sur la benzine bromée à froid.

Comme il était possible que l'acide sulfurique pût donner, avec la benzine bromée comme avec le phénol, un autre composé à froid qu'à chaud, je fis une expérience dans laquelle toute élévation de température était évitée avec soin.

La benzine bromée fut portée goutte à goutte dans de l'acide sulfurique fumant qui était contenu dans un tube de verre refroidi avec de la neige, le tube scellé à la lampe, et la combinaison des deux substances effectuée en agitant le tube un très-grand nombre de fois tout en ayant soin de le refroidir toujours. La dissolution fut ensuite versée très-lentement dans de l'eau glacée, neutralisée à la température ordinaire par du carbonate de plomb et abandonnée à l'évaporation spontanée.

Deux sels d'aspect entièrement différent s'en séparèrent : des agrégations de cristaux mamelonnés affectant la forme des champignons, ne contenant pas d'eau de cristallisation et ressemblant en tout point au bromophénylsulfite de plomb ordinaire, et des tables rhombiques à angles peu obtus, formant entre elles les combinaisons les plus diverses et réunies en partie en conglomérats de feuillets d'assez grande dimension.

Sous cette dernière forme, le sel perdit vers 160-170 degrés 2 molécules d'eau de cristallisation.

I. $0^{gr}.5960$ de matière ont perdu :
$0^{gr}.0312$ vers 160-170 degrés.

II. $0^{gr}.6959$ de matière ont perdu :
$0^{gr}.0354$ à 170 degrés.

III. $0^{gr}.3348$ de matière desséchée à 170 degrés ont fourni
$0^{gr}.1486$ de sulfate de plomb.

De ces chiffres se déduit la formule $(C^6H^4BrSO^3)^2Pb + 2H^2O$; pour le sel hydraté :

	Théorie.	Expérience.	
H^4O.....	5.03	5.34	5.09 pour 100.

et pour le sel anhydre :

	Théorie.	Expérience.
Pb.....	30.49	30.32 pour 100.

Cependant il ne s'était pas formé deux acides différents.

Les tables aussi bien que les mamelons fournirent le chlorure fusible à 75-76 degrés; et chacune de ces deux modifications se laissait par recristallisation transformer dans l'autre.

Si on laisse refroidir vite une solution saturée à chaud, on obtient toujours les mamelons anhydres, tandis qu'en laissant refroidir lentement des dissolutions pas trop concentrées, on favorise la formation des tables. Souvent on trouve ces deux cristallisations l'une à côté de l'autre.

Le bromophénylsulfite de baryte cristallise, d'après M. Garrick, en lames nacrées brillantes sans eau de cristallisation. Je l'obtins en général aussi sous cette forme; cependant, en laissant refroidir lentement des dissolutions assez étendues, on peut l'obtenir aussi sous forme de mamelons avec 2 molécules d'eau de cristallisation qu'il perd vers 170 degrés.

I. 0gr.8539 de matière ont perdu :
0gr.0502 vers 170 degrés.

II. 0gr.3454 de matière desséchée à 170 degrés ont fourni :
0gr.1293 de sulfate de baryte.

Ces chiffres correspondent à la formule $(C^6H^4BrSO^3)^2Ba + 2H^2O$; pour le sel hydraté :

	Théorie.	Expérience.
H^4O.....	5,68	5,88 pour 100.

pour le sel anhydre :

	Théorie.	Expérience.
Ba.....	22.49	22.01 pour 100.

Ces faits démontrent que, dans ce cas (et sans doute il en est de même dans beaucoup d'autres), les différences relatives à la forme cristalline et à l'eau de cristallisation ne permettent pas de conclure à la différence des corps.

Acide bromophénylsulfureux au moyen de l'acide chlorosulfureux et de la benzine bromée.

M. Armstrong [37], en faisant réagir l'acide chlorosulfureux $SO^2\begin{cases} -OH \\ -Cl \end{cases}$ sur la benzine monobromée, a obtenu à côté de la bibromosulfobenzide fusible à 168 degrés, un acide bromophénylsulfureux fournissant un sel de baryum bien cristallisé avec trois molécules d'eau. Comme ce chimiste n'a pas préparé d'autres dérivés de son acide, il était douteux si cet acide était identique avec un des acides connus. (Le sel de baryte de l'acide de Couper cristallise anhydre ou avec deux molécules d'eau ; celui de l'acide formé par l'action du brome sur l'acide phénylsulfureux contient, d'après M. Genz [38] une, d'après M. Garrick deux molécules d'eau de cristallisation.) Pour décider cette question, nous avons, M. S. Wrzesinsky et moi, répété les expériences en question.

Suivant exactement les indications de M. Armstrong, nous avons pu confirmer pleinement ses observations relatives à la marche de la réaction, mais il ne nous a pas été possible d'obtenir un sel de baryum avec 3 molécules d'eau de cristallisation. Le nôtre cristallisait sous la forme de lamelles nacrées bien connues du bromophénylsulfite de baryum ordinaire; il était anhydre, et correspondait à la formule $(C^6H^4BrSO^3)2Ba$.

Chauffé à 170 degrés, il ne perdit rien de son poids.

0gr.4120 de matière desséchée à 170 degrés ont fourni :
0gr.1580 de sulfate de baryum.

	Théorie.	Expérience.
Ba.....	22.49	22.55 pour 100.

Par évaporation, lente nous pouvions aussi l'obtenir en mamelons avec deux molécules d'eau de cristallisation.

Il fut soumis à la cristallisation fractionnée et la première et la dernière fraction transformées en chlorure. Celui-ci fondit à 75-76 degrés: comme toujours, une petite quantité d'huile adhérait à celui qui provenait de la dernière cristallisation. L'amide fondit à 166 degrés, l'anilide à 119 degrés; les mêmes dérivés préparés au moyen de l'acide bromophénylsulfureux ordinaire fondirent au même thermomètre à des températures pareilles.

L'acide bromophénylsulfureux dérivant de l'action de l'acide chlorosulfureux sur la benzine bromée est donc une substance unique et identique avec celui qui se forme par l'action de l'acide sulfurique sur la benzine bromée.

A côté de cet acide il se forme peut-être une petite quantité d'un isomère dont le chlorure huileux imprègne le chlorure solide préparé avec les dernières fractions. La quantité minime de l'huile formée n'a pas permis de l'étudier. Pour s'en procurer suffisamment pour l'étude, il faudrait sulfurer des quantités de benzine bromée très-considérables (1).

Acide bromophénylsulfureux au moyen de l'acide sulfanilique.

Cet acide, obtenu pour la première fois par MM. Meyer et Ador [12], fut étudié depuis par MM. Limpricht et Berndsen [38], qui crurent d'abord voir en lui un quatrième isomère, mais reconnurent récemment son identité avec l'acide de Couper et Garrich. A cette époque, nous avions de notre côté déjà publié que ces deux acides étaient absolument identiques.

Pour préparer l'acide bromophénylsulfureux, je suivis exactement les indications de MM. Meyer et Ador. Comme les sels ne cristallisaient pas très-bien et présentaient toujours une couleur jaunâtre, je préparai le chlorure. Des impuretés résineuses s'attachaient obstinément à ce corps, cependant je réussis, par des cristallisations réitérées dans l'éther exempt d'alcool ou mieux dans le chloroforme, à l'obtenir pur et du point de fusion de 75 degrés. La purification s'effectuait bien plus facilement encore en le distillant avec les vapeurs d'eau.

L'amide montrait également toutes les propriétés caractéristiques de l'amide de l'acide ordinaire.

Les acides dérivant de l'action de l'acide sulfurique fumant à chaud ou à froid, de l'anhydride sulfurique et de l'acide chlorosulfureux sur la benzine monobromée, sont donc identiques entre eux et avec l'acide dérivant de l'acide sulfanilique.

Acide bromophénylsulfureux dérivant de l'action du brome sur l'acide phénylsulfureux.

L'action du brome sur l'acide phénylsulfureux fut étudiée presque simultanément par M. Garrick [23] et M. Genz [38], et ce sujet, plus tard repris par M. Wœlz [33] qui, tout en constatant comme M. Garrick que les sels de son acide différaient de ceux de l'acide de MM. Couper et Garrick, obtint par fusion avec la potasse et distillation avec le cyanure de potassium les mêmes produits que Garrick, c'est-à-dire la résorcine et l'acide téréphtalique.

En suivant le même mode opératoire que ces expérimentateurs, c'est-à-dire en chauffant dans des tubes scellés à la lampe des molécules égales d'acide phénylsulfureux et de brome avec un peu d'eau à 150 ou à 250 degrés, je pus isoler du produit de la réaction des sels bien cristallisés d'acides bromophénylsulfureux identiques entre eux, avec l'acide isobromophénylsulfureux de M. Garrick et avec celui que MM. Limpricht et Berndsen avaient préparé au moyen de l'acide amidophénylsulfureux, différents de l'acide ordinaire de MM. Couper et Garrick.

A 150 degrés on obtient, à côté de l'acide bromophénylsulfureux, des quantités assez notables de benzine bromée, du mélange desquelles je pus isoler par cristallisation fractionnée et sublimation deux corps fusibles l'un vers 84-86 degrés, l'autre vers 42-43 degrés. C'étaient

(1) M. Armstrong a bien voulu nous communiquer qu'il a, lui aussi, comparé son acide avec l'acide de Couper, et qu'il a constaté également l'identité de ces deux corps.

évidemment de la benzine bibromée et de la benzine tribromée pas encore parfaitement pures; ces deux corps fondent, l'un à 87 degrés, l'autre à 45 degrés. A 250 degrés on n'obtient à côté des acides que des masses goudronneuses qui ne furent point prises en considération. Dans les deux cas, une certaine quantité d'acide sulfurique avait été mise en liberté et une quantité notable d'acide phénylsulfureux était restée inattaquée.

Le contenu des tubes fut versé dans une grande quantité d'eau et les benzines bromées ou le goudron séparé par filtration. Le liquide fut alors évaporé pendant quelque temps au bain-marie pour chasser une partie du brome et de l'acide bromhydrique, l'acide sulfurique libre précipité ensuite par le carbonate de plomb, filtré, le plomb précipité par l'hydrogène sulfuré et le liquide évaporé jusqu'à ce que tout l'acide bromhydrique fût chassé. (Je suivis cette marche un peu longue parce que je craignais qu'en évaporant avec l'acide sulfurique libre celui-ci ne pût fermer des produits de substitution plus élevés, ou donner lieu à des transpositions moléculaires.) Ensuite le liquide fut neutralisé par le carbonate de baryte, et le sel de baryum purifié par des cristallisations répétées.

Il se présentait alors sous forme de petits mamelons assez peu solubles dans l'eau froide, très-solubles à chaud, et contenant 2 molécules d'eau de cristallisation qu'il perdait à 170 degrés (1).

L'analyse donna les chiffres suivants :

I. 0gr.7392 de matière ont perdu
0gr.0414 à 170 degrés.

II. 0gr.3358 de matière ont perdu :
0gr.0182 à 170 degrés.

III. 0gr.3200 de matière ont perdu :
0gr.0165 à 170 degrés.

IV. 0gr.9755 de matière ont perdu :
0gr.1100 à 170 degrés.

V. 0gr.3035 de matière desséchée à 170 degrés ont fourni :
0gr.1145 de sulfate de baryum.

VI. 0gr.2860 de matière desséchée à 170 degrés ont fourni :
0gr.1080 de sulfate de baryum.

Les analyses I, II, III, V, se rapportent à un acide préparé à 250 degrés; IV et VI à un acide préparé à 150 degrés; III avait séjourné longtemps à l'air et paraissait avoir subi un commencement d'efflorescence.

Ces chiffres conduisent à la formule $(C^6H^4BrSO^3)^2Ba + 2H^2O$.

Pour le sel hydraté :

	Théorie.	Expérience. I	II	III	IV
H^2O.....	5.58	5.60	5.44	5.16	5.57 pour 100.

Pour le sel desséché à 170 degrés :

	Théorie.	Expérience. V	VI
Ba.....	22.49	22.18	22.20 pour 100.

Le sel de plomb cristallisait également en mamelons et contenait 2 molécules d'eau de cristallisation. M. Garrick, dans le sien, en avait trouvé 3.

L'analyse donna les chiffres suivants :

0gr.5465 de matière ont perdu:
0gr.0290 à 170 degrés.

(1) M. Garrick avait également trouvé 2 molécules d'eau de cristallisation; M. Genz n'en avait trouvé qu'une seule.

	Théorie.	Expérience.
H^2O.....	5.03	5.21 pour 100.

Le *sel de potasse* était extrêmement soluble.

Le *chlorure* était liquide, et l'amide préparée au moyen de celui-ci montra un point de fusion de 153 degrés.

Toutes ces propriétés mettent hors de doute la différence de cet acide avec l'acide de MM. Couper et Garrick et son identité avec l'acide α de MM. Limpricht et Berndsen.

La formation d'acide téréphtalique, en distillant cet acide avec le cyanure de potassium, était donc assez remarquable. La petite quantité de matière que j'avais eue à ma disposition ayant été consommée pour la plus grande partie pour les analyses et la préparation des divers dérivés, il ne me fut pas possible de répéter cette expérience. J'avais manifesté l'intention (*Berliner Berichte*, t. VIII, p. 1114) de la reprendre dès qu'une quantité de produits suffisante serait à ma disposition quand M. Limpricht [40] publia l'agréable nouvelle qu'en soumettant son acide bromophénylsulfureux α à la distillation avec le cyanure, il avait obtenu de l'acide isophtalique. Cette circonstance me porta à croire qu'à côté de l'acide isobromphénylsulfureux, il devait se former dans la réaction du brome, sur l'acide phénylsulfureux, également de l'acide bromophénylsulfureux ordinaire. Dans ce cas, il devait être contenu dans les eaux-mères des différentes cristallisations. Je ne réussis pas, à la vérité, à l'en isoler à l'état de pureté; mais, en évaporant les eaux-mères et distillant les résidus avec le ferrocyanure de potassium, j'obtins, à côté de quantités notables d'acide benzoïque, de l'acide téréphtalique qui fut reconnu à toutes ses propriétés caractéristiques et au point de fusion, 138 degrés, de son éther méthylique.

Peut-être M. Wœlz avait-il employé ses premières cristallisations à la fusion potassique, et les dernières, contenant de l'acide phénylsulfureux et de l'acide bromophénylsulfureux ordinaire, ne pouvaient, en conséquence, lui donner que de l'acide benzoïque et de l'acide téréphtalique, corps qu'il a en effet obtenus.

La formation de l'acide bromophénylsulfureux ordinaire, à côté de l'acide isobromophénylsulfureux, dans ces circonstances, n'aurait rien d'extraordinaire. Dans l'action de l'acide sulfurique sur l'acide phénylsulfureux, on obtient bien aussi deux isomères, et, dans l'action de l'acide nitrique sur le corps en question, il s'en forme même trois.

Il serait possible aussi qu'à toute température l'acide isobromophénylsulfureux, qu'à raison de sa transformation en acide téréphtalique et pour d'autres motifs discutés plus bas nous pouvons considérer de plein droit comme appartenant à la série méta, puisse se transformer en acide parabromophénylsulfureux plus stable.

De telles transformations moléculaires ont été observées assez souvent dans l'étude des acides sulfoconjugués aromatiques.

Acide chlorophénylsulfureux.

Cet acide, découvert par M. Glutz [41], prend naissance dans l'action de l'acide sulfurique ordinaire ou faiblement fumant sur la benzine chlorée ; il fut préparé de nouveau et étudié avec détail par MM. Otto et Brummer [32].

J'obtins un acide identique à celui-ci en partant de l'acide sulfanilique. Dans cet acide, finement pulvérisé et suspendu dans l'alcool absolu, je fis passer un courant d'acide nitreux ; le composé diazoïque fut recueilli et porté à l'ébullition avec l'acide chlorhydrique fumant, tout comme pour l'acide bromophénylsulfureux.

La réaction est ici plus nette et donne lieu à beaucoup moins de produits secondaires résineux. Quand l'azote cessa de se dégager, je préparai d'abord le sel de baryum, qui fut purifié par recristallisation avec addition de charbon animal, puis le sel de potassium, et je transformai celui-ci en chlorure.

Le chlorure était solide et pressé entre du papier joseph ; il n'abandonnait pas une trace d'huile. Cristallisé une fois dans l'éther exempt d'alcool, il formait d'épais prismes fusibles à 51 degrés. MM. Otto et Brummer avaient trouvé le point de fusion de leur chlorure à 50-51 degrés. Depuis, M. Berndsen [42], qui a également étudié les acides préparés d'après les deux

méthodes précédentes et en a constaté l'identité, a trouvé pour le chlorure le point de fusion 55 degrés. En recristallisant mon chlorure, je l'ai pu également ramener à ce point.

L'amide préparée au moyen du chlorure fondait à 144-145 degrés. MM. Otto et Brunner avaient trouvé le point de fusion du leur à 143-144 degrés.

L'identité de ces deux acides est donc hors de doute.

MM. Oppenheim et Vogt[43], en fondant avec la potasse le sel de potasse de l'acide chlorophénylsulfureux, ont obtenu de la résorcine. Jusqu'à présent, il n'avait pas encore été transformé en un acide phénylènedicarbonique.

En distillant le chlorophénylsulfite de soude desséché avec son poids de ferrocyanure de potassium sec, j'obtins un cyanure qui, traité par la potasse alcoolique, me donna de l'acide téréphtalique sans trace d'isomères. Le mode opératoire était absolument le même comme pour l'acide bromophénylsulfureux, et l'acide téréphtalique fut identifié tant par ses propriétés caractéristiques que par les propriétés et le point de fusion de son éther méthylique. Le rendement est plus fort dans ce cas ; 10 grammes de chlorophénylsulfite de soude me donnèrent environ 2 grammes de cyanure brut. Cette méthode pourrait donc peut-être servir avec avantage à la préparation de l'acide téréphtalique.

Je n'ai pas spécialement examiné si, par l'action de l'acide sulfurique sur la benzine monochlorée, il ne se formait qu'un seul acide sulfoconjugué ; mais je me suis assuré que le sel de soude employé dans tous mes essais et purifié par cristallisation était un corps unique, car il fournissait sans produits secondaires le chlorure fusible à 55 degrés.

VOLATILITÉ DES ACIDES AROMATIQUES

Pour savoir combien de temps il faudrait maintenir l'ébullition pour être sûr de chasser tout l'acide benzoïque contenu dans mes acides bruts, et pour savoir si de l'acide phtalique, qui aurait pu se former dans la réaction, ne serait pas entraîné par les vapeurs d'eau, j'ai fait quelques essais quantitatifs.

Pour évaporer complétement 1 gramme d'acide benzoïque, il faut plus d'un litre d'eau, mais deux litres sont plus que suffisants. 1 gramme d'anhydride phtalique (correspondant à 1^{gr}.1216 d'acide), fut porté à l'ébullition avec deux litres d'eau, et ce liquide évaporé jusqu'à un très-petit volume. La liqueur, distillée, fut neutralisée par le carbonate de soude, évaporée, acidulée et traitée par l'éther, qui ne lui enleva que quelques milligrammes de matière. Le résidu de la distillation, évaporé, fournit 1^{gr}.1115 d'acide phtalique, c'est-à-dire 99.00 pour 100 de la quantité employée. La volatilité est donc tellement minime que des pertes provenant de cette cause ne sont pas à craindre.

Comme la fusion potassique est, ainsi qu'il a été discuté plus haut, absolument inapte à donner des indications relatives au lieu chimique occupé par un élément, et que la distillation avec le cyanure de potassium, exigeant des températures très-élevées et ne donnant que de faibles rendements, n'est pas non plus au-dessus de tout soupçon, il me semble désirable de trouver d'autres passages plus nets des acides sulfoconjugués à d'autres dérivés bisubstitués de la benzine pour contrôler les résultats de la distillation avec le cyanure.

Je ne réussis point à substituer les groupes SO^3H des acides phénylènebisulfureux et nitrophénylsulfureux par le groupe AzO^2 en les traitant par l'acide nitrique fumant, substitution qui a lieu si facilement dans les acides sulfoconjugués du phénol (1).

L'action du brome ne me conduisit pas non plus au résultat espéré. En chauffant pendant quelques jours l'acide phénylsulfureux avec 1 molécule de brome et de l'eau en tube scellé à 200 degrés, on réussit, en effet, à éliminer partiellement le groupe SO^3H ; mais on n'obtient pas de benzine bibromée, mais des produits de substitution plus avancés qui ne commencent à distiller que vers 280 degrés et dont la plus grande partie passe au-dessus de 300 degrés.

En traitant l'acide chlorophénylsulfureux par le pentachlorure de phosphore, je réussis enfin à le transformer nettement en benzine bichlorée.

---

(1) M. Glutz (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 181) a obtenu aussi, en traitant l'acide chlorophénylsulfureux par l'acide nitrique, seulement des quantités très-petites de benzine parachloronitrée.

Benzine bichlorée au moyen de l'acide chlorophénylsulfureux.

Des molécules égales de chlorure de chlorophénylsulfuryle et de pentachlorure de phosphore (6 à 8 grammes de chacun) furent chauffées en tube scellé pendant dix à douze heures à 200-220 degrés. Le produit de la réaction est versé dans l'eau; le bichlorure de thionyle et l'oxychlorure de phosphore s'y décomposent, et il reste une huile qui se prend bientôt complétement en masse solide et n'abandonne alors plus rien d'huileux quand on la presse entre du papier joseph. Pour décomposer du chlorure qui aurait pu échapper à la réaction, elle fut chauffée pendant quelque temps au réfrigérant ascendant avec de la potasse alcoolique, précipitée par l'eau, desséchée et soumise à la distillation fractionnée. Elle passa presque entièrement entre 172 et 174 degrés, et se prit presque aussitôt en une masse cristalline blanche qui montra un point de fusion de 53 degrés, et présenta l'odeur caractéristique des benzines chlorées.

La détermination du chlore fut exécutée d'après la méthode de M. Carius.

0^{gr}.1536 de matière ont fourni :
0^{gr}.2999 de chlorure d'argent et
0^{gr}.0013 d'argent métallique.

Ce chiffre correspond exactement à la formule d'une benzine bichlorée $C^6H^4Cl^2$.

	Théorie.	Expérience.
Cl.....	48.40	48.57 pour 100.

L'acide nitrique fumant fournit un dérivé nitré fusible à 54 degrés. Le point d'ébullition, le point de fusion, l'odeur, l'analyse et le dérivé nitré caractérisent la substance, sans contestation, comme benzine parabichlorée (1.4).

La réaction a lieu d'après l'équation suivante :

$$C^6H^4ClSO^2Cl + PCl^5 = C^6H^4Cl^2 + POCl^3 + SOCl^2$$

L'oxychlorure de phosphore et le chlorure de thionyle furent caractérisés dans une préparation par leurs produits de décomposition avec l'eau; dans une autre, séparés directement du produit de la réaction par distillation fractionnée.

Pour ce qui concerne le mécanisme de la réaction du pentachlorure de phosphore sur les sulfochlorures, réaction qui paraît être générale, je serais porté à me ranger à l'opinion de M. Michaelis [44] plutôt qu'à celle de MM. Barbaglia et Kékulé [45], car j'ai trouvé que le brome libre agit sur le chlorure de bromophénylsulfuryle à 200-220 degrés d'une manière tout à fait analogue.

La réaction n'est cependant pas nette du tout. Une partie du chlorure reste inattaquée, et, d'autre part, on obtient, à côté d'une petite quantité de benzine bibromée (P. de fus. 82-84 degrés), des quantités notables de benzines bromées d'un degré de substitution plus élevé.

D'ailleurs, même à haute température, le pentachlorure de phosphore ne paraît pas se comporter entièrement comme le chlore libre.

De la benzine monochlorée, chauffée pendant plusieurs jours en tube scellé avec un excès de pentachlorure à 220 degrés, et, à la fin, jusqu'à 250 degrés, resta presque entièrement inaltérée, et en ouvrant le tube, il n'y avait qu'une pression très-faible.

Le produit de la réaction, lavé par l'eau, puis desséché, passa, à l'exception de quelques gouttes, au-dessous de 140 degrés (le point d'ébullition de la benzine monochlorée est à 136 degrés, celui de la benzine bichlorée à 171-172 degrés); et cependant, d'après M. Cahours [46], 80 pour 100 du pentachlorure de phosphore sont déjà dissociés à cette température.

Sur des combinaisons à l'état naissant, le pentachlorure semble pourtant avoir une action chlorurante.

Ainsi, quand, au lieu de chauffer le chlorure de chlorophénylsulfuryle avec son poids de pentachlorure, on emploie un excès de ce dernier réactif, on obtient, à côté de la benzine bichlorée, des produits de substitution plus avancée, huileux, à la température ordinaire, et, à la distillation, le thermomètre monte jusqu'au-dessus de 200 degrés. (La benzine trichlorée bout à 206 degrés et fond à 17 degrés.)

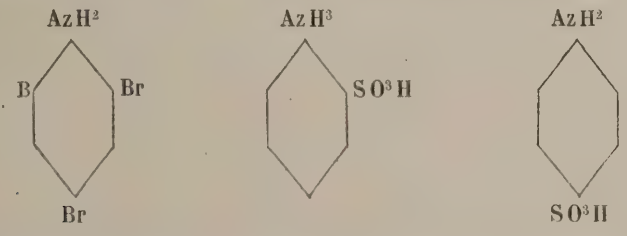
Trois acides purs et différents (un acide phénylène-disulfureux, les acides chloro et bromophénylsulfureux ordinaires), dont, d'après ce qui précède, deux appartiennent par une autre réaction à la série para, m'ont donné de l'acide téréphtalique pur ; un autre acide phénylène-disulfureux n'a fourni que de l'acide isophtalique. MM. Barth et Senhofer ont transformé deux acides phénylène-disulfureux, l'un en acide téréphtalique, l'autre en acide isophtalique ; M. Limpricht, enfin, a transformé deux acides bromophénylsulfureux, l'un en acide téréphtalique, l'autre en acide isophtalique.

Tous ces faits nous donnent lieu de croire que la distillation avec le cyanure de potassium donne des résultats nets et concordants entre eux, et qu'elle peut être appliquée à la détermination des lieux chimiques. Cependant, avant de lui accorder une confiance illimitée, égale, par exemple, à celle que nous inspirent les réactions par les composés diazoïques, il faudrait encore l'expérimenter dans un nombre de cas plus considérable.

CONSTITUTION DES ACIDES SULFOCONJUGUÉS DE LA BENZINE

Les expériences décrites dans les pages précédentes, réunies aux autres faits connus sur ce sujet, nous permettent de déduire avec assez de certitude la constitution des acides phénylsulfureux.

Deux parmi les trois acides amidophénylsulfureux, l'acide sulfanilique et l'acide γ de MM. Limpricht et Berndsen, donnent par l'action du brome de la tribromaniline. Comme, d'après les recherches de M. Körner, ce corps a la constitution symétrique 1, 2, 4, 6 (AzH^2 à 1), l'un de ces deux acides doit avoir les groupes AzH^2 et SO^3H dans la position 1.2, tandis que l'autre les aura dans la position 1.4, car il n'est pas admissible que, dans une réaction aussi nette et simple, il y ait des transpositions moléculaires, que le groupe SO^3H soit éliminé et remplacé par H, tandis que, par l'action ultérieure du brome, un autre H du noyau soit remplacé par Br.

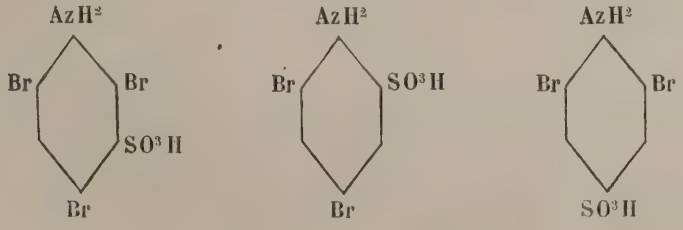


L'acide sulfanilique se transformant en acide chlorophénylsulfureux et celui-ci en parabichlorobenzine, a évidemment la position para.

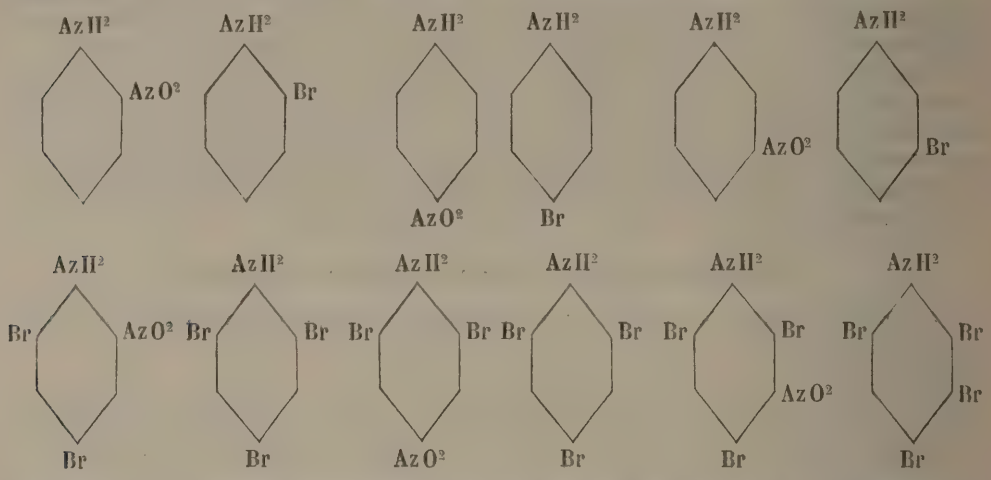
Cette manière de voir est appuyée par l'observation de MM. Meyer et Ador [12] et de M. Schrader [47], que l'acide sulfanilique par les oxydants fournit de la quinone.

En outre, les acides bromo et chlorophénylsulfureux obtenus au moyen de l'acide sulfanilique donnent avec le cyanure de potassium de l'acide téréphtalique.

Pour le troisième acide amidophénylsulfureux, il ne reste donc plus que la position 1.3. Cette conclusion indirecte est confirmée directement par la transformation de l'acide bromophénylsulfureux correspondant en acide isophtalique. En outre, l'acide amidophénylsulfureux, traité par le brome, donne de l'acide tribromamidophénylsulfureux, tandis que les deux autres, par l'action ménagée du brome, se transforment en acides bibromamidophénylsulfureux.



Les anilines nitrées et bromées se comportent d'une manière tout à fait analogue; les 1.2 et 1.4 nitranilines et bromanilines sont converties par le brome en dibromonitraniline et tribromaniline, tandis que les dérivés 1.3 donnent de la tribromonitraniline et de la tétrabromaniline.



En général, un produit substitué à la place 3 se comporte vis-à-vis des groupes nouveaux y entrant comme s'il n'était pas substitué du tout; le Mémoire de M. Körner confirme cette règle par un grand nombre de faits.

Il va sans dire que les acides obtenus au moyen des composés diazoïques, des acides amidophénylsulfureux appartiennent aux mêmes séries que les substances mères.

Pour ce qui concerne les acides oxyphénylsulfureux, la facilité avec laquelle l'acide dit *métoxyphénylsulfureux* se transforme en pyrocatéchine, rend jusqu'à un certain point la position 1.2 probable pour ce dérivé. L'acide paroxyphénylsulfureux qui fournit du parachlorophénol, de la parabichlorobenzine et de la quinone, doit appartenir sans aucun doute à la série para [48].

L'acide phénylène-disulfureux, formé par l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'acide phénylsulfureux, est, d'après MM. Barth et Senhofer, qui l'ont transformé en acide isophtalique, un dérivé de la série 1.3, qui, à haute température, est capable de se transformer partiellement en dérivé 1.4; ce dernier se forme aussi directement à des températures élevées. Mon acide phénylène-disulfureux fournissant également de l'acide isophtalique est évidemment identique avec celui de MM. Barth et Senhofer.

ANALOGIE DES DÉRIVÉS SULFOCONJUGUÉS ET DES DÉRIVÉS NITRÉS DE LA BENZINE

Comme on voit par ce qui précède, l'acide sulfurique agit sur la benzine et ses dérivés d'une manière tout à fait analogue à l'acide nitrique.

Par l'action de l'acide nitrique sur le toluol, la benzine chlorée, bromée et iodée, l'aniline et le phénol, on obtient comme produit principal des dérivés de la para (série 1.4) à côté de quantités variables de dérivés de l'ortho (série 1.2)-série. L'acide sulfurique agit d'une manière tout à fait analogue; le produit principal est un para-dérivé. Pour le toluol et le phénol, on obtient à côté de celui-ci, comme produit secondaire, des ortho-dérivés; pour les benzines halogénées et l'aniline, il ne s'en forme point ou seulement des quantités très-peu considérables.

L'acide nitrique transforme l'acide benzoïque en acide métanitrobenzoïque à côté de faibles quantités d'ortho et de para; l'acide sulfurique en acide métasulfobenzoïque à côté d'une petite quantité d'acide para. (L'acide ortho n'a pas encore été trouvé dans cette réaction.)

La nitrobenzine donne par nitration ultérieure, comme produit principal, la méta (1.3) binitrobenzine, l'acide phénylsulfureux par l'action de l'acide sulfurique, l'acide méta (1.3) phénylène-disulfureux; la nitrobenzine par l'action de l'acide sulfurique, et l'acide phénylsul-

fureux par l'action de l'acide nitrique donnant le même acide 1.3 nitrophénylsulfureux ; le chlore transforme la nitrobenzine en 1.3 chloronitrobenzine[1] ; le brome donne avec l'acide phénylsulfureux l'acide 1.3 bromophénylsulfureux.

Dans les degrés de substitution plus avancée, ces deux réactifs se comportent encore de la même manière; l'acide nitrique donne, avec la 1.4 bromonitrobenzine, la 1, 2, 4 bromobinitrobenzine (Br à la place 1); l'acide sulfurique, avec l'acide 1.4 bromophénylsulfureux, l'acide 1, 2, 4 bromophénylène-disulfureux (Br à la place 1) ; l'acide nitrique, avec la 1.4 monobromaniline, la 1, 2, 4 bromonitraniline ; l'acide sulfurique, avec le même corps, l'acide 1, 2, 4 bromamidophénylsulfureux.

Cependant, les dérivés nitrés et sulfoconjugués montrent dans leurs réactions une différence caractéristique. Tandis que les premiers, une fois formés, sont extrêmement stables et que des migrations du groupe AzO^2, d'une place à une autre, dans une molécule, n'ont pas été observées jusqu'à présent, les dérivés sulfoconjugués sont très-sujets à des transformations moléculaires; c'est ainsi que l'acide orthoxyphénylsulfureux (communément appelé méta) passe par l'action de la chaleur même en solution aqueuse à l'état d'acide paroxyphénylsulfureux; que l'acide α-naphtylsulfureux se transforme en β, l'acide métaphénylène-disulfureux en para. Probablement, un des groupes SO^3H se sépare d'abord en formant de l'acide sulfurique, qui, de son côté, réagit de nouveau comme substituant, mais donne à une température plus élevée et dans des circonstances différentes un dérivé d'une série autre que le primitif, c'est-à-dire, dans les cas en question, la combinaison para, qui, d'ailleurs, se forme aussi directement à des températures élevées.

SYNOPSIS DES DÉRIVÉS BISUBSTITUÉS DE LA BENZINE

Comme les idées sur la constitution des dérivés de la benzine se sont modifiées fréquemment et d'une manière profonde, il ne sera peut-être pas sans quelque utilité de donner un tableau synoptique des plus importants d'entre eux, des dérivés bisubstitués, qui servent de base à la détermination des positions dans tous les autres. En effet, tous ceux que nous possédons jusqu'à ce jour ou ne répondent plus entièrement à l'état actuel de la question, ou bien se bornent à certaines séries de dérivés.

Nous énumérerons les combinaisons dans l'ordre suivant : COOH, CH^3, SO^3H, OH, AzO^2, AzH^2, Cl, Br, I, chaque groupe se combinant avec lui-même et avec tous les suivants, c'est-à-dire $(COOH)^2$, COOH, CH^3, COOH, OH, etc. Ce sont donc les produits de substitution de l'acide benzoïque, du toluène, de l'acide phénylsulfureux, du phénol, de la nitrobenzine, de l'aniline et des benzines halogénées.

Les composés moins connus seront accompagnés de l'indication d'une propriété caractéristique quelconque, point de fusion ou d'ébullition, nom du chimiste qui les a découverts ou de quelque autre désignation de ce genre. (Voir le tableau synoptique, p. 824 et 825.)

RÉGULARITÉS DANS LA SUBSTITUTION DES DÉRIVÉS DE LA BENZINE

L'influence qu'un atome ou un groupe d'atomes une fois entré dans le noyau benzénique exerce sur la position d'un autre nouvellement entrant n'est pas sans intérêt.

a. Si, à la place 1, il y a un groupe neutre, basique ou très-faiblement acide, tel que CH^3, Cl, Br, I, NH^2, OH, l'action de Cl, Br, I, $HAzO^3$ et H^2SO^4 donne comme produit principal des dérivés de la série para 1.4, à côté de quantités variables, mais toujours moindres, de dérivés de la série ortho 1.2. [Dans certaines conditions non encore étudiées, on obtiendrait avec CH^3, par l'action de $HAzO^3$, et avec OH, par l'action de Br, aussi de petites quantités de dérivés de la série méta 1.3 (Körner).]

b. Si, au contraire, 1 est occupé par un groupe acide AzO^2, COOH, SO^3H, l'action des mêmes réactifs fait naître principalement des dérivés de la série méta 1.3, à côté de petites quantités de dérivés de la série ortho 1.2 et para 1.4.

Les groupes $COOC^2H^5$, COH, CO — CH^3, SO^2 — C^6H^5, se comportent, en tant qu'ils ont été étudiés, comme les groupes acides COOH et SO^3H ; CH^2 — COOH, CH^2 — CH^2 — COOH

TABLEAU SYNOPTIQUE DES DÉRIVÉS BISUBSTITUÉS DE LA BENZINE

SÉRIE **ORTHO** (1.2)	SÉRIE **MÉTA** (1.3)	SÉRIE **PARA** (1.4)
Acide phtalique. Point de fusion 175 degrés.	*Acide isophtalique.* P. de fus. au-dessus de 300 degrés.	*Acide téréphtalique.* Sublime sans fondre.
Acide orthotoluique. P. de fus. 102 degrés.	*Acide métatoluique.* P. de fus. 109-110 degrés.	*Acide paratoluique.* P. de fus. 176 degrés.
	Acide métasulfobenzoïque. (Barth ; se transforme en acide isophtalique.)	*Acide parasulfobenzoïque.* (Remsen ; se transforme en acide téréphtalique.)
Acide salicylique. P. de fus. 156 degrés.	*Acide oxybenzoïque.* P. de fus. 200 degrés.	*Acide paroxybenzoïque.* P. de fus. 210 degrés.
Acide orthonitrobenzoïque. P. de fus. 141 degrés.	*Acide métanitrobenzoïque.* P. de fus. 144 degrés.	*Acide paranitrobenzoïque.* P. de fus. 246 degrés.
Acide anthranilique. P. de fus. 144-145 degrés.	*Acide métamidobenzoïque.* P. de fus. 172-174 degrés.	*Acide paramidobenzoïque.* (Acide amidodracylique.) P. de fus. 186-187 degrés.)
Acide chlorosalylique. P. de fus. 137 degrés.	*Acide chlorobenzoïque.* (Dérivant de l'acide benzoïque.) P. de fus. 152°.5.	*Acide parachlorobenzoïque.* (Dérivant du parachlorotoluol.) P. de fus. 236-237 degrés.
Acide bromosalylique. P. de fus. 147-148 degrés (Zincke).	*Acide bromobenzoïque.* P. de fus. 153 degrés.	*Acide parabromobenzoïque.* P. de fus. 250 degrés.
Acide orthoiodobenzoïque. P. de fus. 156-157 degrés.	*Acide iodobenzoïque.* P. de fus. 172°.5 (Körner) ; 187 degrés (Hübner).	*Acide paraiodobenzoïque.* P. de fus. au-dessus de 250 degrés ; sublime déjà vers 230 degrés.
Orthoxylène. [Dérivant de l'acide paraxylylique (Fittig et Bieber) ; brûlé complétement par l'oxydation.] Point d'ébullition 140 degrés.	*Métaxylène.* (Dérivant du mésitylène, se trouvant dans le goudron de houille, fournit de l'acide isophtalique.) P. d'ébul. 139-140 degrés.	*Paraxylène.* (Dérivant du parabromtoluol, se trouvant dans le goudron de houille, fournit de l'acide téréphtalique.) P. de fus. 15 degrés. P. d'ébul. 136 degrés.
Acide orthocrésylsulfureux. (Dérivant directement du toluol.)	*Acide métacrésylsulfureux.* (Dérivant de l'acide parabrométacrésylsulfureux.)	*Acide paracrésylsulfureux.* (Dérivant directement du toluol.)
Orthocrésylol. (De l'orthotoluidine). P. de fus. 31°-31°.5. P. d'ébul. 185-186 degrés.	*Métacrésylol.* (Dérivant du thymol.) P. d'ébul. 200 degrés.	*Paracrésylol.* (Dérivant de la paratoluidine.) P. de fus. 35°.5. P. d'ébul. 200 degrés.
Orthonitrotoluol. (Liquide, directement du toluol.) P. d'ébul. 223 degrés.	*Métanitrotoluol.* (De la métanitracettoluidine ; Beilstein et Kuhlberg.) P. de fus. 16 degrés. P. d'ébul. 227 degrés.	*Paranitrotoluol.* (Directement du toluol.) P. de fus. 54 degrés. P. d'ébul. 237 degrés.
Orthotoluidine. (Pseudotoluidine de M. Rosenstiehl.) P. d'ébul. 198 degrés.	*Métatoluidine.* (Beilstein et Kuhlberg.) (P. d'ébul. 197 degrés.)	*Paratoluidine.* P. de fus. 45 degrés. P. d'ébul. 202 degrés.
Orthochlorotoluol. (De l'orthotoluidine, du toluol directement.) P. d'ébul. 156 degrés.	*Métachlorotoluol.* (De la métachloracettoluidine ; Wroblewsky.)	*Parachlorotoluol.* (De la paratoluidine, du toluol directement.) P. de fus. 6°.5. P. d'ébul. 160 degrés.
Orthobromotoluol. P. d'ébul. 181 degrés.	*Métabromotoluol.* (Wroblewsky.) P. d'ébul. 182 degrés.	*Parabromotoluol.* P. de fus. 28°.5. P. d'ébul. 185 degrés.
Orthoiodotoluol. P. d'ébul. 205°-205°.5.	*Métaiodotoluol.* P. d'ébul. 204 degrés.	*Paraiodotoluol.* P. de fus. 35 degrés. P. d'ébul. 211°.5.
Acide orthoxyphénylsulfureux. (Le méta de M. Kekulé.)	*Acide métaphénylènebisulfureux.*	*Acide paraphénylènebisulfureux.* *Acide paroxyphénylsulfureux.*

TABLEAU SYNOPTIQUE DES DÉRIVÉS BISUBSTITUÉS DE LA BENZINE (*Suite*).

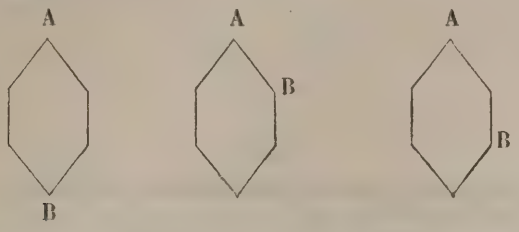
SÉRIE **ORTHO** (1.2)	SÉRIE **MÉTA** (1.3)	SÉRIE **PARA** (1.4)
Acide orthonitrophénylsulfureux. (Acide γ de M. Limpricht.)	*Acide métanitrophénylsulfureux.* (Acide α de M. Limpricht.)	*Acide paranitrophénylsulfureux.* (Acide β de M. Limpricht.)
Acide orthamidophénylsulfureux. (Acide γ de M. Limpricht.)	*Acide métamidophénylsulfureux.* (Acide α de M. Limpricht.)	*Acide sulfanilique.* (Acide β de M. Limpricht.)
Acide orthochlorophénylsulfureux. P. de fus. de l'amide.	*Acide métachlorophénylsulfureux.* P. de fus. de l'amide.	*Acide parachlorophénylsulfureux.* P. de fus. de l'amide.
Acide orthobromophénylsulfureux.	*Acide métabromophénylsulfureux.*	*Acide parabromophénylsulfureux.*
	Acide métaiodophénylsulfureux. (De l'acide α-amidophénylsulfureux ; Körner.)	*Acide paraiodophénylsulfureux.* (de C^6H^5I et H^2SO^4 ; Körner et Paterno.)
Pyrocatéchine. P. de fus. 102 degrés.	*Résorcine.* P. de fus. 110 degrés.	*Hydroquinone.* P. de fus. 169 degrés.
Orthonitrophénol. P. de fus. 45 degrés.	*Métanitrophénol.* P. de fus. 95-96 degrés.	*Paranitrophénol.* P. de fus. 114 degrés.
Orthamidophénol. P. de fus. 170 degrés.		*Paramidophénol.* P. de fus. 170 degrés.
Orthochlorophénol. P. d'ébul. 175-177 degrés.	*Métachlorophénol.* P. d'ébul. 214 degrés.	*Parachlorophénol.* P. de fus. 38 degrés. P. d'ébul. 218 degrés.
Orthobromophénol. P. d'ébul. 194-195 degrés.	*Métabromophénol.* P. de fus. 32-33 degrés.	*Parabromophénol.* P. de fus. 64 degrés.
Orthoiodophénol. P. de fus. 43 degrés.	*Métaiodophénol.* (Körner ; de la binitrobenzine.)	*Paraiodophénol.* P. de fus. 91 degrés.
Orthonitraniline. P. de fus. 70 degrés.	*Métanitraniline.* P. de fus. 109 degrés.	*Paranitraniline.* P. de fus. 146 degrés.
Orthophénylènediamine. P. de fus. 99 degrés.	*Métaphénylènediamine.* P. de fus. 63 degrés.	*Paraphénylènediamine.* P. de fus. 140 degrés.
Orthochloraniline. (Beilstein et Kurbatow.) P. d'ébul. 207 degrés.	*Métachloraniline.* P. d'ébul. 230 degrés.	*Parachloraniline.* P. de fus. 70 degrés. P. d'ébul. 230 degrés.
Orthobromaniline. P. de fus. 31 degrés.	*Métabromaniline.* P. de fus. 18 degrés.	*Parabromaniline.* P. de fus. 64 degrés.
	Métaiodaniline. P. de fus. 25 degrés.	*Paraiodaniline.* P. de fus. 60 degrés (?).
Orthobinitrobenzine. P. de fus. 118 degrés.	*Métabinitrobenzine.* P. de fus. 89 degrés.	*Parabinitrobenzine.* P. de fus. 172 degrés.
Orthochloronitrobenzine. Liquide.	*Métachloronitrobenzine.* P. de fus. 46 degrés.	*Parachloronitrobenzine.* P. de fus. 83 degrés.
Orthobromonitrobenzine. P. de fus. 41 degrés.	*Métabromonitrobenzine.* P. de fus. 56 degrés.	*Parabromonitrobenzine.* P. de fus. 126 degrés.
Orthoiodonitrobenzine. P. de fus. 49 degrés.	*Métaiodonitrobenzine.* P. de fus. 36 degrés.	*Paraiodonitrobenzine.* P. de fus. 171 degrés.
Orthobichlorobenzine. P. d'ébul. 179 degrés.	*Métabichlorobenzine.* P. d'ébul. 172 degrés.	*Parabichlorobenzine.* P. de fus. 53 degrés. P. d'ébul. 173 degrés.
		Parachlorobromobenzine. P. de fus. 67 degrés.
Orthochloroiodobenzine. P. d'ébul. 223 degrés.		*Parachloroiodobenzine.* P. de fus. 56 degrés. P. d'ébul. 227 degrés.
Orthobibromobenzine. P. d'ébul. 223 degrés.	*Métabibromobenzine.* P. d'ébul. 219 degrés.	*Parabibromobenzine.* P. de fus. 89 degrés. P. d'ébul. 218 degrés.
Orthobromoiodobenzine. P. d'ébul. 257 degrés.	*Métabromoiodobenzine.* P. d'ébul. 252 degrés.	*Parabromoiodobenzine.* P. de fus. 92 degrés.
Orthobiiodobenzine. (Solide ; Körner.)	*Métabiiodobenzine.* P. de fus. 40°.5.	*Parabiiodobenzine.* P. de fus. 129 degrés.

et CH = CH — COOH, au contraire, comme le groupe neutre CH^3 ; CAz paraît tenir le milieu entre les deux catégories.

Les faits constatés dans ce domaine jusqu'à ce jour sont résumés dans le tableau suivant :

CHAINE LATÉRALE	ON OBTIENT PAR L'ENTRÉE DE				
	Cl	Br	J	AzO^2	SO^3H
CH^3	1.4 1.2	1.4 1.2		1.4 1.2; 1.3 ?	1.4 1.2
Cl	1.4 1.2	1.4 1.2	1.4	1.4 1.2	1.4
Br	Le brome est éliminé.	1.4 1.2		1.4 1.2	1.4
I	L'iode est éliminé.	L'iode est éliminé.		1.4 1.2	1.4 (?)
AzH^2	1.4	1 4	1.4	1.4 1.2	1.4
OH	1.4 1.2	1.4 1.2; 1.3 ?	1.4 1.2; 1.3 ?	1.4 1.2	1.4 1.2
AzO^2	1.3		Le AzO^2 est éliminé.	1.3 1.2; 1.4	1.3 1.2; 1.4
COOH	1.3	1.3	1.3	1.4 1.2; 1.4	1.3 1.4
SO^3H		1.3		1.4 1.2; 1.4	1.3 1.4
$CH^3 — COOH$	1.4	1.4		1.4 1.2	
$CH^2 — CH^2 — COOH$				1.4 1.2	
CH — CH — COOH				1.4 1.2	
$CO — CH^3$				1.4 1.2	
CO.H				1.3	
CAz		1.4		1.3	
$SO^2 — C^6H^5$				1.3	
C^6H^5		1.4		1.4 1.2	

La substitution ultérieure obéit aux régularités suivantes :
Soit un dérivé bisubstitué C^6H^4AB.



A l'entrée d'un troisième atome ou groupe d'atomes, A et B exerceront évidemment chacun son influence sur lui, et c'est celui de ces deux groupes dont l'influence orientante l'emportera sur l'autre qui assignera la place au groupe C ; il en sera de même pour un quatrième, et ainsi de suite. Voici, à peu près, ce qui résulte des faits observés jusqu'à présent :

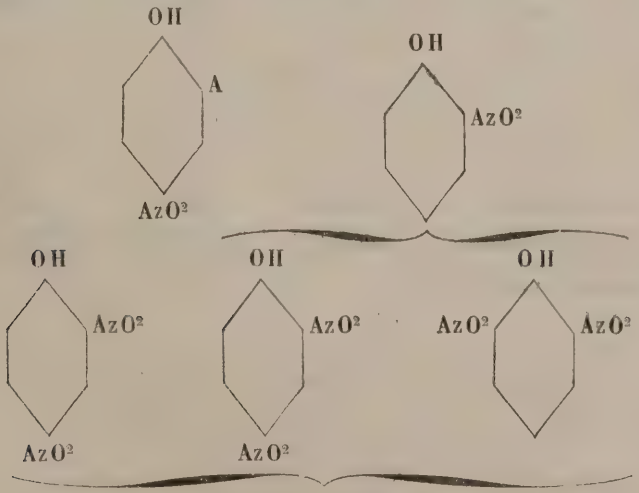
a. Si A est le groupe OH, il exercera son influence sur tous les groupes entrants Cl, Br, I, SO^3H, AzO^2, quel que soit B (qui pourra être CH^3, Cl, Br, I, AzH^2, AzO^2, COOH, SO^3H).

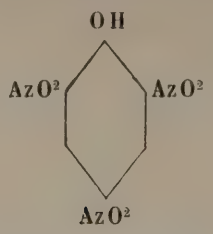
b. Si A est le groupe AzH^2, il exercera généralement l'influence orientante prédominante si B est un groupe autre que OH.

c. Si A est un groupe autre que OH et AzH^2, il y a plusieurs cas à distinguer : 1° si A et B sont dans la position 1.4 ou 1.2, ils exerceront simultanément leur influence ; 2° si A et B sont dans la position 1.3, la substitution se fera comme si 3 n'était pas occupé du tout. Si, dans ce cas, un des deux groupes est neutre, l'autre acide, c'est le groupe neutre qu'il faut considérer comme occupant la place 1.

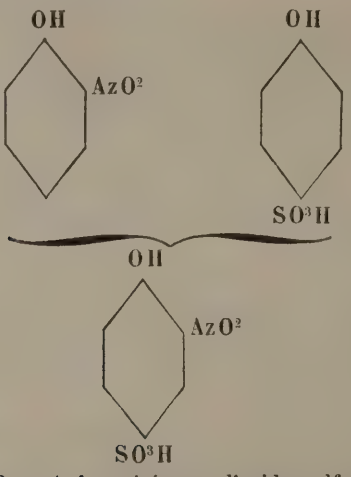
a. et *b*. Si A, B, sont dans la position 1.4, un nouveau groupe ira en 2, le suivant en 6 ; les suivants enfin, si la substitution ultérieure s'effectue encore, en 3 et 5 ; si A et B sont en 1.2, par l'entrée d'un groupe nouveau, on aura en général simultanément deux dérivés, 1, 2, 4, et 1, 2, 6, ce dernier en quantité moindre. Un quatrième groupe ira, dans le premier cas, en 6 ; dans le second, en 4. Si A et B sont en 1.3, la substitution se fait, autant qu'on peut en juger, absolument comme si A était seul présent dans la molécule. Pour l'aniline, ce cas a été étudié assez en détail par M. Kœrner ; pour le phénol, il est encore bien obscur, mais tout porte à supposer que l'analogie est ici, comme toujours, complète. Citons quelques exemples :

a. Le 1.4 nitrophénol donne, par introduction d'un nouveau groupe AzO^2, le binitrophénol (P. de fus. 114 degrés) ; le 1.2 nitrophénol donne le même produit, et, à côté de celui-ci, le binitrophénol (P. de fus. 64 degrés). Ces deux binitrophénols se transforment, par l'entrée d'un troisième groupe AzO^2, en acide picrique.

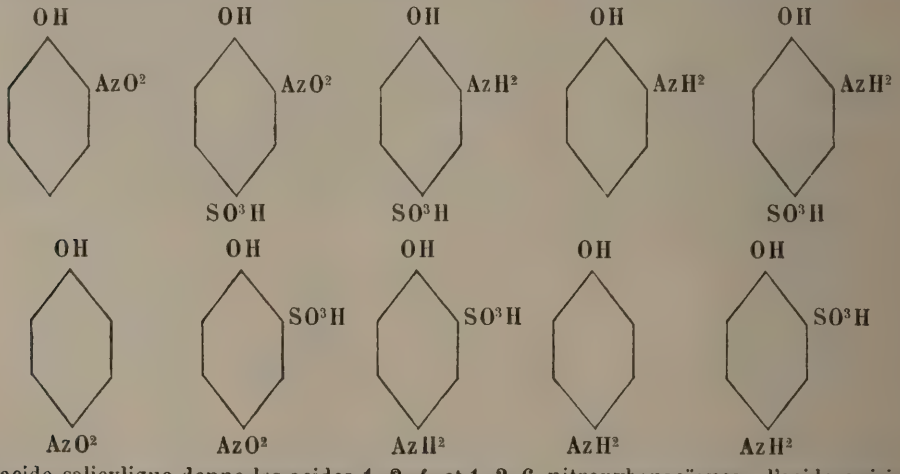




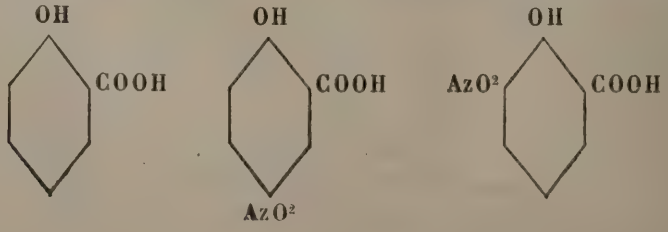
Le 1.2 nitrophénol, traité par l'acide sulfurique, donne le même acide nitroxyphénylsulfureux que l'acide paroxyphénylsulfureux nitré.

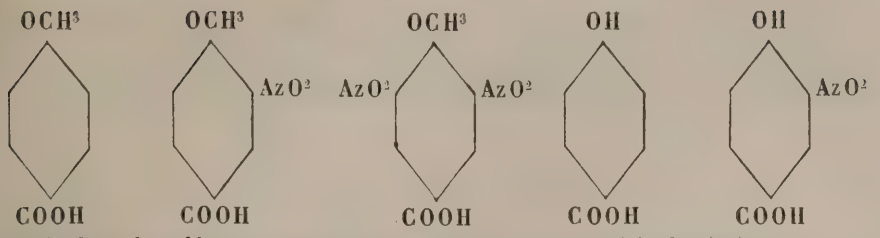


Les deux amidophénols 1.2 et 1.4, traités par l'acide sulfurique, paraissent donner les mêmes acides amidoxyphénylsulfureux que les nitrophénols traités d'abord par l'acide sulfurique et amidés ensuite.



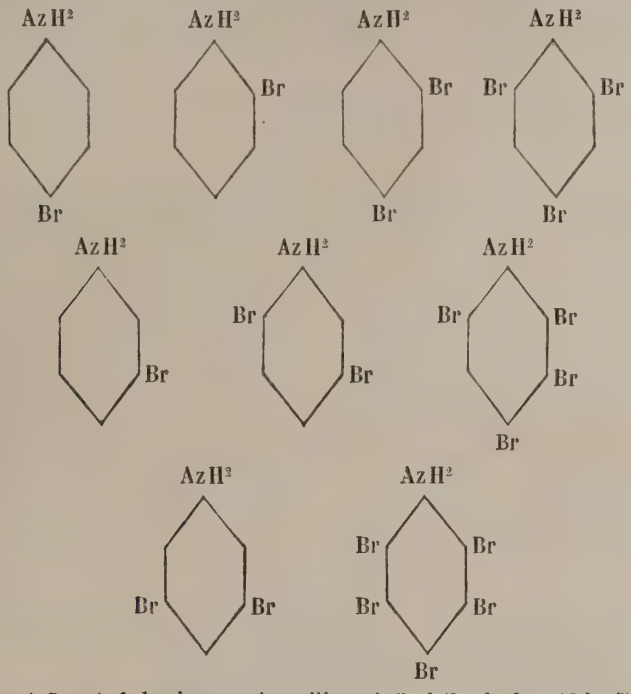
L'acide salicylique donne les acides 1, 2, 4, et 1, 2, 6, nitroxybenzoïques ; l'acide anisique, l'acide 1, 4, 2, nitranisique, et l'acide 1, 4, 2, 6, dinitranisique ; l'acide paroxybenzoïque, l'acide 1, 4, 2, nitroparoxybenzoïque.



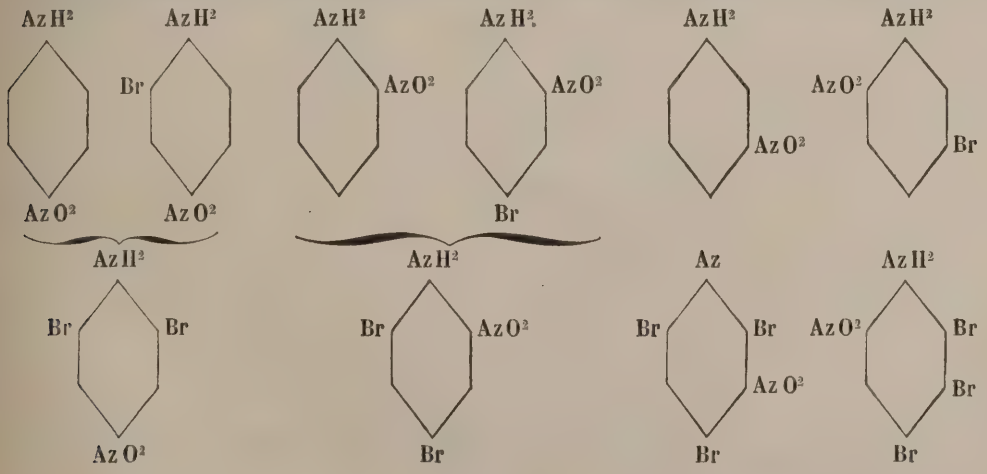


Les phénols carboxylés se comportent donc tout comme les phénols nitrés.

b. Les bromanilines 1.4 et 1.2 donnent la bibromaniline 1, 2, 4, puis la tribromaniline 1, 2, 4, 6; la bromaniline 1.3 donne la tétrabromaniline 1, 2, 3, 4, 6; la bibromaniline 1, 3, 6, donne le même produit; la bibromaniline 1, 3, 5, enfin, donne la pentabromaniline.

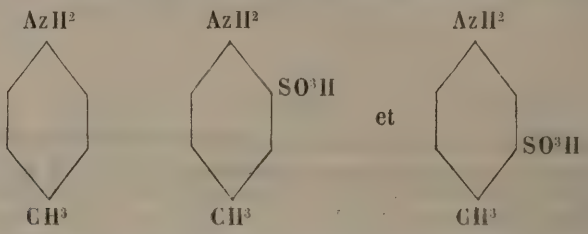


Les nitranilines 1.2 et 1.4, les bromonitranilines 1, 2, 4 (P. de fus. 104°.5) et 1, 4, 2 (P. de fus. 111°.4) donnent, par l'action du brome, des dibromonitranilines; la nitraniline 1.3



donne, dans les mêmes circonstances, la tribromonitraniline (P. de fus. 102°.5), et, la nitrobromaniline (P. de fus. 151°.4), la tribromonitraniline (P. de fus. 161°.4).

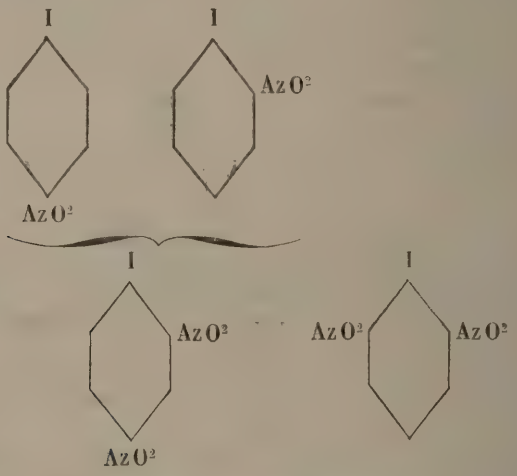
La paratoluidine 1.4 donne, avec l'acide sulfureux, deux acides sulfoconjugués isomères.



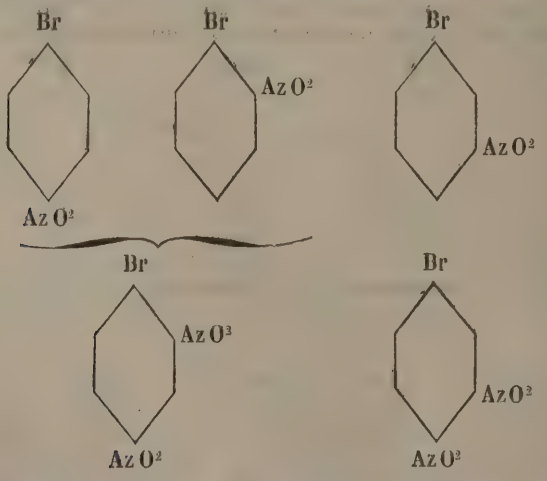
Le groupe AzH² et le groupe CH³ exercent donc ici simultanément leur influence.

Le parabromotoluol donne deux dérivés nitrés et deux dérivés sulfoconjugués isomères.

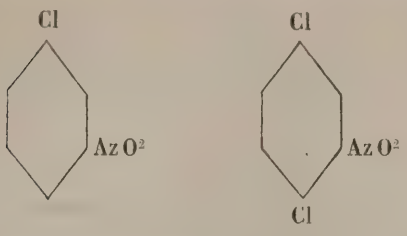
c. Les benzines iodonitrées 1.4 et 1.2 donnent toutes les deux la benzine iodobinitrée 1, 2, 4; la dernière à côté du composé 1, 2, 6.



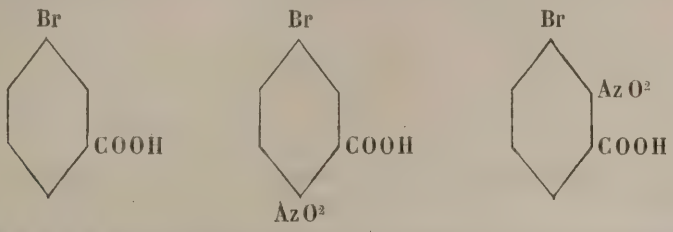
Les benzines bromonitrées 1.4 et 1.2 donnent la benzine bromodinitrée 1, 2, 4; la benzine bromonitrée 1.3 donne la benzine bromodinitrée 1, 3, 4.



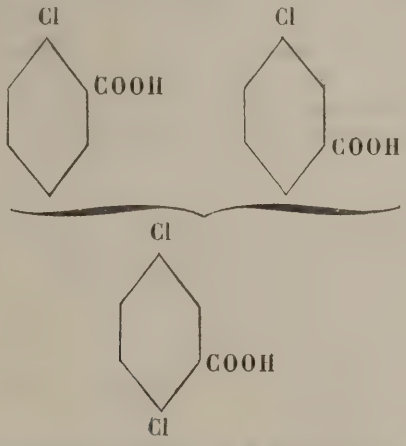
La benzine chloronitrée 1.3 donne, par action ultérieure du chlore, la benzine chlorobinitrée 1, 3, 4.



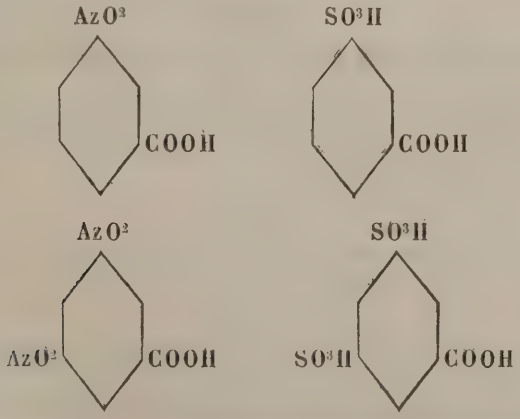
L'acide 1.3 bromobenzoïque donne les acides 1, 3, 4, et 1, 3, 2, bromonitrobenzoïques comme la benzine bromée donne les benzines bromonitrées 1.4 et 1.2.



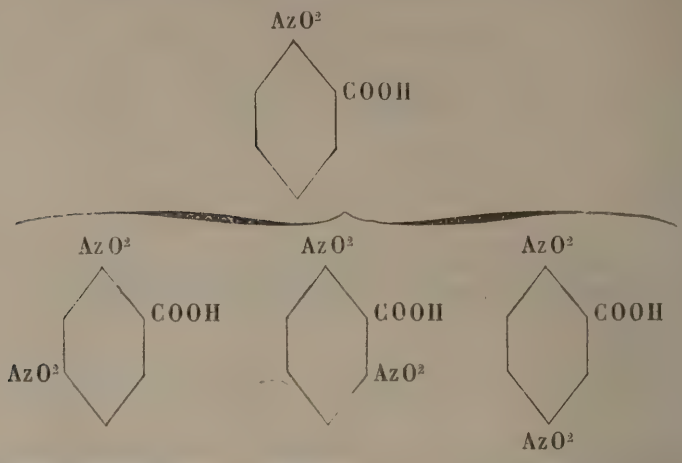
Les acides 1.2 et 1.3 chlorobenzoïques donnent le même acide dichlorobenzoïque, le 1, 3, 4 à côté d'un second (sans doute 1, 3, 2, ou 1, 3, 6).



L'acide 1.3 nitrobenzoïque donne l'acide 1, 3, 5 dinitrobenzoïque; l'acide 1.3 sulfobenzoïque, l'acide 1, 3, 5 disulfobenzoïque.



L'acide 1.2 nitrobenzoïque donne les trois acides dinitrobenzoïques isomères.



Il serait facile de multiplier à l'envi le nombre des exemples. Nous croyons que ceux que nous avons cités suffiront pour montrer la régularité qui préside à l'entrée des groupes substituants dans la benzine. Les lois trouvées sont jusqu'à présent purement empiriques; cependant elles nous paraissent avoir leur utilité comme résumant les faits et montrant la voie pour des recherches et des expériences futures. La position de tous les dérivés bisubstitués et d'un grand nombre de produits de substitution plus avancée est déjà connue avec certitude. Ce qui nous reste à faire, c'est surtout, d'une part, d'étudier plus complétement l'influence des groupes les uns sur les autres dans la substitution, et, d'autre part, de rechercher des réactions générales permettant de reconnaître rapidement et sans avoir recours à des transformations longues et réclamant beaucoup de matière, à quelle série appartient un dérivé quelconque nouveau ou de position encore inconnue. Sous ce dernier rapport, presque tout est encore à créer.

Les combinaisons aromatiques, dont, il y a douze ans, la constitution et les isoméries étaient absolument inexplicables, sont maintenant parmi les parties de la chimie organique les plus connues et les mieux étudiées. C'est principalement grâce à la théorie ingénieuse de M. Kékulé que ces progrès ont été réalisés; nous y voyons de nouveau un exemple éclatant de l'utilité et de la fécondité des hypothèses dans les sciences expérimentales.

Il est fort probable que, dans un avenir prochain, la recherche de la structure moléculaire et des lieux chimiques acquerra également de l'importance dans la théorie des matières colorantes qui se rattachent presque toutes aux combinaisons aromatiques; qu'elle formera un échelon important dans la théorie du pouvoir colorant, et qu'en dernier lieu elle servira, comme la thermo-chimie, de préambule et d'initiation à la mécanique chimique.

Liste des auteurs cités dans ce Mémoire.

[1] Kekulé. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 139.

[2] Comparez Hübner. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, p. 568.

[3] Comparez Kekulé. Soc. cit.; *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 362. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXII, p. 77.

Dewar. *Proceedings of the Royal Society of Edinburg.*

Stædeler. *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 106.

Wichelhaus. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 197.

Ladenburg. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 140 et 172; t. V, p. 322; t. VII, p. 1133. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXIII, p. 331.

Michaelis. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 463.

Claus. *Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organischen Chemie.*

Kolbe. *Ueber die Constitution der org. Kohlenwasserstoffe.*

Czyrnianskiy. *Chemische Theorie auf Grundlage der rotirenden Bewegung der Atome.*

Carius. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIX, p. 287.

Havrez. *Principes de chimie.*
Radziszewski. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, VI, t. p. 813.
Körner. Sull'isomeria, etc. *Gazetta chimica*, 1874, p. 305.
[4] Ladenburg. *Loc. cit.* et *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 1684.
[5] Baeyer. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Supplementband V, p. 84.
[6] Körner. *Jahresbericht*, 1867, p. 615.
[7] Græbe. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIX, p. 1.
[8] Baeyer. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 306.
[9] Ladenburg. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 142.
[10] Hübner et Petermann. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIX, p. 129.
[11] Græbe. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 1.
[12] V. Meyer. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVI, p. 265. — Meyer et Ador. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CL, p. 1.
[13] Zincke. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 114; t. 791; t. VI, p. 123.
[14] Salkowski. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 722 et 872; t. VI, p. 139 et 608.
[15] Petersen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 368.
[16] Salkowsky. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 1008 (et 42, 370, 373).
[17] Wurster. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 148 et 213.
[18] Griess. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 1223.
[19] Petersen et Bæhr-Prædari. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII, p. 121.
[20] Faust. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 1022.
[21] Von Richter. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 459 et 553; t. V, p. 422.
[22] Irelan. *Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 164 (1869).
[23] Garrick. *Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 449.
[25] Ost. *Journal für praktische Chemie*, (2), t. XI, p. 385.
[24] Comparez Hübner. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXII, p. 71; t. CLVIII, p. 23; t. CLIX p. 235; t. CLXIV, p. 144.
[26] Hofmann et Buckton. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. C, p. 157.
[27] Barth et Senhofer. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXIV, p. 235.
[28] Fittig. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXIV, p. 122. — *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 755.
[29] Meyer et Michler. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 672.
[30] Barth et Senhofer. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 754 et 1477.
[31] Oppenheim. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. III, p. 735.
[32] Otto et Brummer. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 326.
[33] Völz. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVIII, p. 88.
[34] Couper. *Jahresbericht*, 1857.
[35] Hübner et Alsberg. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVI, p. 308.
[36] Goslich. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 352.
[37] Armstrong. *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 321 (1871).
[38] Limpricht et Berndsen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 454.
[39] Geuz. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 405.
[41] Glutz. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 181.
[42] Limpricht et Berndsen, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1065.
[43] Oppenheim et Vogt. *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 722.
[44] Michaelis. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 929.
[45] Barbaglia et Kékulé. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 875.
[46] Cahours. *Jahresbericht*, 1847, t. XLVIII, p. 364.
[47] Schrader. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 759.
[48] Barbaglia et Kékulé. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 875; t. VI, p. 943.

SUR UNE NOUVELLE CLASSE DE MATIÈRES COLORANTES

Par M. Ch. Lauth.

Les matières premières qui m'ont servi à obtenir ces nouveaux produits sont les diamines aromatiques qu'on obtient en réduisant le dérivé nitré provenant de la combinaison acétylique des bases organiques. Ainsi, en prenant l'aniline comme exemple, on prépare d'abord

l'acétanilide, puis la nitracétanilide et la nitraniline; enfin on réduit la nitraniline soit par le fer et l'acide acétique, soit par l'étain et l'acide chlorhydrique; dans le premier cas, il faut, la réaction terminée, ajouter un excès de chaux au mélange et distiller; on obtient ainsi la β-phénylène-diamine, qu'une seule rectification donne complétement pure; dans le second cas, on obtient une liqueur d'où l'on élimine l'étain par le zinc, et ce mélange peut directement servir à la production de la matière colorante, comme il sera expliqué tout à l'heure.

Les diverses diamines isomériques (on sait qu'il existe notamment trois phénylènes-diamines) ont été, depuis longtemps, étudiées dans le but de les faire servir à la production de matières colorantes; le brun d'aniline obtenu par l'action de l'acide nitreux sur la α-phénylène-diamine est, à ma connaissance, la seule substance intéressante qui ait été produite jusqu'ici.

On arrive à des résultats différents lorsqu'on commence par introduire dans la β-phénylène-diamine un nouvel élément, le soufre. La thio-β-phénylène-diamine peut être obtenue en chauffant la diamine avec son poids de soufre à 150-180 degrés; on constate un abondant dégagement d'hydrogène sulfuré; quand la réaction est terminée, on reprend par l'acide chlorhydrique étendu et chaud, et l'on filtre pour éliminer le soufre en excès; la liqueur ainsi obtenue donne, avec les agents oxydants, de magnifiques couleurs violet bleu.

Il est peut-être plus avantageux et en tous cas beaucoup plus expéditif de produire la sulfuration et l'oxydation en une seule opération. A cet effet, on sature d'hydrogène sulfuré la dissolution chlorhydrique de la phénylène-diamine (et l'on peut, dans ce cas, utiliser directement la liqueur renfermant du zinc dont il a été parlé plus haut) et l'on y ajoute du perchlorure de fer; le soufre mis en liberté se combine à l'état naissant avec la base et, en continuant peu à peu l'addition de l'oxydant, on voit la matière colorante se développer et finalement se précipiter; on filtre, on lave à l'eau légèrement salée pour éliminer quelques impuretés, puis on reprend par l'eau bouillante et on laisse refroidir; on obtient ainsi le produit pur et magnifiquement cristallisé.

Voici les dosages que j'ai employés :

Pour 20 grammes de chlorhydrate de phénylène-diamine :

Eau saturée d'hydrogène sulfuré.....	4000 centimètres cubes.
Acide chlorhydrique.....	20 grammes.
Perchlorure de fer en dissolution au $^1/_{10}$.	500 centimètres cubes.

Le violet nouveau est une très-belle matière colorante donnant en teinture des nuances très-pures, beaucoup plus bleues que celles que l'on peut obtenir avec les violets de Paris, les plus bleus, et conservant à la lumière artificielle leur ton spécial.

A l'état sec, elle est d'un vert mordoré sombre; on l'obtient aisément cristallisée en longues houppes ou en filaments soyeux qui souvent s'enroulent et s'enchevêtrent les uns dans les autres; vus au microscope dans cet état, ils présentent véritablement l'aspect d'un paquet de cheveux.

Elle est très-soluble dans l'eau pure, mais la plus petite trace d'une matière étrangère modifie sa solubilité; la solution alcoolique est plus rouge que la solution aqueuse et dichroïque; la solution dans la soude alcoolique est d'un magnifique rouge fuchsine.

La soude ajoutée à la dissolution du violet donne naissance à un précipité brun qui est certainement la base de la nouvelle matière colorante; l'ammoniaque la précipite en violet; les acides, l'acide acétique, l'acide chlorhydrique, etc., précipitent également la dissolution du violet, mais un excès d'acide redissout ce précipité. La dissolution acétique est violette; la dissolution dans les acides minéraux est d'un beau bleu pur; en étendant cette dissolution d'eau, on la précipite à nouveau.

Les sels métalliques donnent naissance à des précipités violets qui se redissolvent lorsque le sel a été éliminé par lavage; le chlorure de zinc donne naissance à un précipité amarante très-volumineux; le chlorure de sodium sépare le violet de ses dissolutions, mais il le transforme partiellement en une nouvelle substance violette, insoluble dans l'eau; lorsqu'on répète plusieurs fois cette précipitation, la transformation est complète et la matière colorante soluble disparaît intégralement; l'ébullition avec l'eau salée donne lieu à la même réaction.

Le tannin forme avec le violet une combinaison insoluble dans l'eau.

Les agents réducteurs décolorent complétement les dissolutions du nouveau corps; quelques instants d'ébullition avec la poudre de zinc amènent ce résultat, mais une simple agitation au contact de l'air ramène la couleur primitive.

Les agents oxydants la détruisent assez rapidement.

La nouvelle matière colorante est, comme la plupart de ses congénères, capable de donner par substitution d'autres dérivés colorés; chauffée avec de l'aniline, elle donne un bleu insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool; soumise à l'action de l'aldéhyde, de l'iodure de méthyle, etc., dans les conditions ordinaires, elle se transforme en bleus de plus en plus verts, d'une grande pureté et qui présentent ce caractère nouveau qu'ils sont solubles dans l'eau et se fixent en teinture par la simple immersion de la fibre dans le bain; cette propriété est intéressante, car on sait combien les procédés de teinture avec les bleus d'aniline nécessitent de précautions.

La matière colorante que je viens de décrire a été obtenue avec la β-phénylène-diamine; en prenant pour point de départ la pseudotoluidine, on obtient un violet beaucoup plus rouge, avec la toluidine cristallisée un rouge violacé. Il est vraisemblable que, dans les mêmes conditions, d'autres bases organiques donneront également des matières colorantes et que la réaction que j'indique pourra être généralisée.

Mes occupations actuelles m'obligent à renoncer à poursuivre, en ce moment, l'étude scientifique de ces nouveaux produits ainsi que leur application industrielle; je n'ai pu qu'étudier leurs propriétés générales et constater ce fait que le soufre entre dans leur constitution. On se rappelle que j'ai, il y a quelques années, observé la présence du soufre de constitution dans le vert dit à l'*aldéhyde*.

Le soufre peut donc jouer un rôle dans la constitution des matières colorantes, et, comme il est permis de supposer que d'autres corps simples sont doués de propriétés analogues, le champ des recherches relatives à la production des matières colorantes artificielles, qui était momentanément limité à un petit nombre de réactions, se trouve actuellement étendu.

Quel est le rôle du soufre dans la constitution de ces nouvelles substances? Entre-t-il dans le noyau phénylique? Sert-il, au contraire, à souder un certain nombre de groupements en vertu de sa polyatomicité? Y a-t-il un rapport entre l'introduction du soufre et l'existence dans ces substances de radicaux diatomiques (éthylidène, phénylène, etc.)?

Ce sont autant de questions réservées, mais que de nouvelles recherches ne tarderont sans doute pas à éclaircir.

FERMENTS ET FERMENTATIONS

Des différents modes d'action de la levûre de bière. — Fermentations acétique, lactique, butyrique.

Par M. Charles Blondeau.

Suite. — Voir les numéros du *Moniteur scientifique* des mois d'octobre et novembre 1875; de février, avril et juin 1876.

1° FERMENTATION ACÉTIQUE

Nous désignons sous le nom de *fermentation acétique* celle qui a pour effet de transformer directement le sucre en acide acétique, sans que cette substance ait éprouvé préalablement la fermentation alcoolique et que l'alcool qui en résulte ait été brûlé par l'oxygène. En effet, ce qui a lieu dans cette dernière circonstance, est un phénomène purement physique, dans lequel le ferment n'intervient que par la forme membraneuse qu'il a revêtue, qui lui permet d'exercer une action physique sur l'oxygène, et de l'amener à un état propre à déterminer la combustion de l'alcool. Dans ce que nous considérons comme la véritable fermentation acétique, le ferment agit directement sur le sucre, et lui fait éprouver un simple changement isomérique.

Quand on examine avec soin le liquide dans lequel s'est produite la fermentation alcoolique, on y découvre toujours la présence d'une certaine quanté d'acide acétique. Ce fait fut observé pour la première fois par Lavoisier, et ce savant chimiste chercha même à doser la quantité de cet acide qui prend naissance dans cette circonstance; il la trouva égale à 3 pour 100 de la quantité de sucre qui avait été mise en fermentation. Cette observation importante était passée presque inaperçue, ou du moins les chimistes qui en avaient tenu compte, avaient regardé cet acide comme un produit accidentel, qui ne prenait naissance qu'à la suite de la fermentation alcoolique, et qui résultait de l'oxydation de l'alcool par l'oxygène qui se trouvait en dissolution dans le liquide. Cependant dans l'expérience de Lavoisier la quantité d'acide acétique produit était trop considérable pour qu'on pût attribuer sa formation à l'oxygène dissout dans le liquide mis en fermentation, et d'ailleurs il était difficile de concevoir la manière dont l'air aurait pu intervenir pour oxyder l'alcool au sein d'un liquide protégé contre l'action de ce fluide par un dégagement continu d'acide carbonique.

Ayant vérifié à diverses reprises l'exactitude de l'assertion de Lavoisier, et ayant constaté que dans toute fermentation alcoolique, même dans celles où on se met avec le plus grand soin à l'abri de l'air, on trouve encore dans le liquide fermenté une certaine quantité d'acide acétique, preuve évidende que cet acide ne peut provenir de l'oxydation de l'alcool. Nous fûmes conduit à penser que la formation de l'acide acétique n'était pas due à une circonstance accidentelle, qu'elle était au contraire un produit constant de la fermentation alcoolique, et que l'acide acétique prenait naissance par suite d'une modification isomérique du sucre, provoquée par l'action de la levûre de bière. Selon nous, la production de l'acide acétique qui accompagne toute substance qui a éprouvé la fermentation alcoolique, n'est qu'un moyen dont le ferment fait usage pour approprier le milieu dans lequel il doit subvenir aux besoins de son existence.

Nous avons eu l'occasion d'observer, que, lorsqu'on ne fournit pas au ferment la matière azotée qui est nécessaire à son existence, lorsque, par exemple, on le met en rapport uniquement avec de l'eau sucrée, dans ce cas le ferment transforme en acide acétique une bien plus grande quantité de sucre que lorsqu'il se trouve placé dans un milieu qui peut lui fournir les matériaux indispensables à son alimentation. Nous fûmes ainsi conduit à rechercher si, en ajoutant à la liqueur sucrée une substance azotée peu propre à la nutrition du ferment, nous ne parviendrions pas à augmenter la quantité d'acide acétique formée aux dépens du sucre. Nous employâmes donc à cet effet le caséum, substance peu soluble dans l'eau, et, par suite, peu propre à l'alimentation du ferment; nous l'ajoutâmes à une liqueur sucrée, et nous vîmes que dans ces conditions la fermentation alcoolique avait peine à se déterminer, et que ce n'était qu'au bout de quelque temps que la liqueur entrait en pleine fermentation. Voici du reste l'expérience telle que nous la réalisâmes et dont les résultats se trouvent consignés dans les *Comptes-rendus* de l'Académie des sciences (t. LVII, p. 953, et *Revue scientifique*, mars 1844).

Nous prîmes 300 grammes de sucre de canne que nous mîmes en dissolution dans un litre d'eau; nous y ajoutâmes 200 grammes de caséum et 10 grammes de levûre de bière. Après avoir placé ce mélange dans un flacon auquel était adapté un tube de dégagement qui se rendait sous une éprouvette placée sous le mercure, nous abandonnâmes l'expérience à elle-même dans une salle dont la température était maintenue constante à l'aide d'un poêle qui portait l'air de cette salle à 20 degrés. Dans ces conditions, la fermentation alcoolique se détermina avec peine; pendant deux jours il ne se dégagea que des quantités très-faibles d'acide carbonique; ce ne fut qu'au troisième jour qu'elle prit plus d'activité. Après l'avoir laissée se continuer pendant quelque temps, nous mîmes fin à l'expérience pour examiner les produits qui s'étaient formés dans l'intérieur du flacon. Nous trouvâmes ainsi qu'une grande partie du sucre s'était transformée en acide acétique; car, après avoir soumis à la distillation le liquide fermenté, et après avoir saturé le produit qui avait distillé au moyen du carbonate de soude, nous obtînmes, par évaporation, des cristaux, qui, traités par l'acide sulfurique, donnèrent lieu à un dégagement d'acide acétique facilement reconnaissable à son odeur vive et pénétrante, et à ce qu'il ne précipitait ni les sels de chaux, ni les sels de baryte.

Une seconde expérience fut tentée en remplaçant la caséine par du blanc d'œuf qui, comme

on le sait, est peu propre à la nutrition du ferment, et les résultats obtenus furent à peu près les mêmes, c'est-à-dire qu'une grande quantité de sucre fut convertie en acide acétique, et ce ne fut qu'à la suite d'une modification que fit éprouver cet acide à l'albumine, que la fermentation alcoolique put se déterminer et se poursuivre avec activité.

Ces recherches sur la transformation directe du sucre en acide acétique furent reprises un peu plus tard par M. Béchamp en 1863, et par M. Duclaux qui, dans une thèse présentée à la Faculté des sciences en 1865, parvinrent à établir que la production de l acide acétique avait lieu simultanément avec la fermentation alcoolique, et que cette production n'était pas due à une circonstance accidentelle, puisqu'elle accompagnait toujours la fermentation alcoolique, même dans le cas où cette dernière s'effectuait complétement à l'abri de l'air. D'ailleurs la production de cet acide est sensiblement constante quand on a soin d'arrêter la fermentation au moment où le sucre a complétement disparu, et qu'il s'est transformé en alcool et acide carbonique. Mais comme à partir de ce moment la quantité d'acide augmente dans la liqueur fermentée, M. Duclaux fut porté à conclure que la formation de l'acide acétique n'était pas due à la transformation isomérique qu'éprouverait le sucre sous l'influence de la levûre de bière, mais bien à une altération que subirait cette dernière pendant la durée de la fermentation, et qui se produisait principalement lorsque le liquide avec lequel elle se trouve en rapport, ne contient plus les matériaux nécessaires à son développement.

M. Béchamp est loin de partager cette opinion, qu'il cherche à combattre dans un Mémoire inséré dans les *Comptes-rendus* de l'Académie des sciences (t. LXXV, p. 1036, année 1872). Ce savant chimiste s'est demandé si l'acide acétique, qui est un produit constant de la fermentation alcoolique, pouvait être réputé provenir de l'oxydation de l'alcool par le fait de l'oxygène de l'air, ou si au contraire la production de cet acide n'était pas le résultat d'un simple changement isomérique que subit le sucre sous l'influence du ferment.

Voici comment répond à cette double question le chimiste de Montpellier :

« Le contact de l'air même sur une large surface, loin d'augmenter la quantité d'acide acétique, la diminue. Ainsi, des fermentations ayant produit après expulsion de l'air des appareils par un courant d'acide carbonique de $0^{gr}.26$ à $0^{gr}.40$ d'acide acétique pour 100 de sucre, on trouve que, sous le contact de l'air, la quantité d'acide acétique peut descendre au-dessous de $0^{gr}.10$ pour la même quantité de levûre et le même poids de sucre. D'où l'on peut conclure que l'acide acétique ne provient pas de l'oxydation de l'alcool par l'oxygène de l'air. »

Quant à la seconde question, l'acide acétique provient-il du sucre ou de la levûre? une expérience faite par M. Béchamp lui permet de répondre, car elle lui a prouvé que le poids de l'acide acétique produit dans l'acte de la fermentation, était plus grand que celui de la levûre employée. M. Béchamp ayant fait un mélange de 150 grammes de sucre de canne et de $2^{gr}.61$ de levûre en pâte, qui ne représente que $0^{gr}.52$ de levûre sèche, et additionnant le tout de 800 grammes d'eau distillée, il obtint au bout de quelque temps de séjour dans une étuve (le flacon dans lequel il opérait étant resté complétement clos) $1^{gr}.032$ d'acide acétique. Ainsi l'acide acétique peut augmenter jusqu'au double du poids de la matière sèche de la levûre de bière, et cela d'une manière absolue. On ne peut donc pas dire que l'acide acétique provienne de la levûre, mais bien du sucre avec lequel elle se trouve en rapport.

Le rôle que joue l'acide acétique dans la fermentation consiste à favoriser l'évolution du ferment qui réclame un milieu acide pour pouvoir se développer avec énergie. C'est ce que prouve l'addition de cet acide dans un milieu où la fermentation a pris naissance, et dans lequel elle se montre bien plus active lorsque le liquide a été acidulé. Mais lorsque le ferment a épuisé son action sur le sucre, et que ce dernier vient à faire défaut, alors son énergie, qui est loin d'être anéantie, peut se porter sur d'autres substances avec lesquelles il se trouve en rapport, et, par suite, les convertir en acide acétique. C'est ce qui arrive en particulier dans la fermentation de la pâte avec laquelle on prépare le pain. La levûre qu'on ajoute à cette pâte dans le but de la faire lever, agit d'abord sur le sucre qui s'y trouve contenu, et détermine sa transformation en alcool et acide carbonique. Au bout de quelque temps, la fermentation alcoolique cesse de se produire, le sucre contenu dans la pâte ayant été complétement transformé. Le ferment se trouvant en rapport avec l'amidon, le change en dextrine et cette dernière en glycose; mais ne rencontrant plus que du gluten comme substance

azotée, laquelle ne peut servir que d'une manière imparfaite à sa nutrition, il agit alors sur la glycose pour la transformer en acide acétique. C'est là ce qui explique pourquoi la pâte aigrit d'abord, tombe ensuite en liquéfaction, et que de son intérieur on peut retirer par distillation une grande quantité d'acide acétique.

C'est ce qui a lieu également pour les fruits qui mûrissent et dont on n'a pas arrêté à temps le mouvement fermentescif qui s'accomplit dans leur intérieur. Dans ce cas encore, le sucre se transforme en alcool et acide carbonique, et lorsque cette substance est complétement transformée, l'action du ferment se porte sur la fécule contenue dans le fruit et la change en acide acétique qui, à son tour, réagit sur la pulpe, la ramollit, la dissout et la transforme, en dernière analyse, en une masse sirupeuse, de laquelle on peut extraire une grande quantité d'acide acétique.

Le rôle que remplit l'acide acétique dans cette circonstance paraît être général. Toutes les fois qu'il prend naissance dans l'intérieur d'un corps organisé, son action consiste à ramollir les tissus, et finalement à dissoudre les enveloppes des cellules qui laissent alors épancher le liquide qu'elles contiennent. C'est en particulier l'effet qu'il produit dans l'estomac où il se trouve mélangé au suc gastrique, auquel vient se joindre son action dissolvante sur les matières albumineuses, et contribue ainsi à les amener dans un état où elles sont facilement absorbées par l'économie. En un mot, l'acide acétique se produit aux dépens des matières sucrées ou féculentes toutes les fois que l'organisme a besoin d'agir sur la matière solide des tissus, soit pour les faire servir à la nutrition des êtres, soit pour les préparer à subir l'acte de la putréfaction. L'importance du rôle que cet acide est appelé à remplir dans les modifications que la matière organisée subit avant de disparaître de la surface du sol, explique les nombreuses circonstances dans lesquelles il prend naissance aux dépens des matières sucrées, indépendamment de celles où il se forme par suite de l'oxydation de l'alcool. La fermentation acétique doit donc être considérée comme un phénomène général, indépendant de la fermentation alcoolique, se produisant dans une foule de circonstances qui n'ont pas été suffisamment étudiées, mais qui prouvent toutes que cet acide peut se former aux dépens des éléments du sucre sans aucune intervention de l'oxygène.

Ce qu'il y a encore de remarquable, c'est qu'on retrouve de l'acide acétique associé à l'alcool, dans tous les liquides de l'économie, dans le sang, dans le lait, dans l'urine, et qu'on ne saurait attribuer la présence de cet acide dans ces liquides à l'oxydation de l'alcool, mais bien à une transformation isomérique qu'éprouve le sucre qui s'y trouve contenu en dissolution. Dans tous les cas, la fréquence de l'acide acétique dans les produits de l'économie porte à penser qu'il est appelé à jouer un rôle important dans les modifications que sont susceptibles d'éprouver les substances organiques, tant végétales qu'animales, et une étude approfondie des circonstances dans lesquelles il se forme, ainsi que dans son mode d'action, ne peut qu'éclairer d'un jour nouveau la nature des transformations qui s'accomplissent dans le monde organique et auxquelles il paraît prendre une part active.

2° FERMENTATION LACTIQUE

La fermentation lactique est l'analogue de la fermentation acétique, en ce sens que ces deux fermentations résultent d'une modification isomérique qu'éprouve la glycose sous l'influence de la levûre de bière. En effet, nous nous proposons d'établir dans la suite de ce travail que la levûre de bière, qui a besoin, pour pouvoir déterminer la fermentation, d'un milieu à réaction acide, lorsqu'elle se trouve placée dans un milieu à réaction alcaline, son action se portant toujours sur la matière sucrée, la transforme dans cette circonstance, en acide lactique, afin de saturer la liqueur et même lui communiquer une réaction acide, et ce n'est que lorsque cette condition est satisfaite, que la fermentation change de nature, et que, au lieu de transformer le sucre en acide lactique, elle le dédouble en alcool et acide carbonique, lorsque toutefois cette substance se trouve en excès. Ainsi, d'après le résultat de nos expériences, ce serait le même ferment qui provoquerait les deux espèces de fermentations dont nous venons de parler, et cela suivant la réaction du milieu dans lequel il est plongé; de telle sorte qu'on peut obtenir à l'aide du même agent, l'une ou l'autre espèce de fermentation, suivant qu'on lui fournit un milieu à réaction acide ou alcaline.

Telle n'était pas la manière de voir des chimistes qui, les premiers, découvrirent la propriété que possède, dans certaines circonstances, le sucre, de pouvoir se transformer en acide lactique, transformation qu'ils attribuèrent à l'influence d'une matière organique en décomposition, et qu'ils avaient toujours soin d'introduire dans le milieu où ils voulaient provoquer la fermentation lactique. Ainsi, MM. Fremy et Boutron, MM. Pelouze et Gélis, qui les premiers se sont occupés de cette question, avaient cru reconnaître que les conditions les plus favorables pour amener la transformation du sucre en acide lactique, étaient la présence de matières albuminoïdes en voie de décomposition, lesquelles étaient ajoutées au liquide que l'on maintenait à l'état de neutralité parfaite, par une addition de carbonate de chaux ou de soude, dans le but de saturer l'acide lactique, à mesure que ce dernier prenait naissance aux dépens du sucre.

Ce furent également les idées qui guidèrent M. Bensch dans la mise en pratique du procédé que l'on a suivi pendant longtemps, et que l'on suit même aujourd'hui, pour obtenir la conversion du sucre en acide lactique, et dans lequel ce chimiste emploie une dissolution de sucre interverti au moyen de l'acide tartrique, et à laquelle il ajoute du vieux fromage pourri et délayé dans du lait caillé, et de la craie en quantité suffisante pour maintenir constamment ce mélange à l'état de neutralité parfaite.

Dans ces derniers temps, M. Jules Duval a parfaitement démontré que la présence de la matière caséeuse était tout à fait inutile pour provoquer la fermentation lactique, qu'il obtenait en employant un liquide ne contenant que de la glycose, avec des sels assimilables, convenablement choisis, et de la levûre de bière, le tout étant maintenu à l'état de neutralité parfaite par une addition suffisante de carbonate de chaux. M. J. Duval a trouvé dans ce *modus faciendi* un procédé plus facile et plus économique pour se procurer de l'acide lactique à l'état de pureté, chose qu'il est toujours assez difficile d'obtenir par les procédés mis jusqu'à ce jour en pratique, et dans lesquels on parvient rarement à préparer un acide complétement privé d'acide butyrique.

Plusieurs raisons nous avaient déjà porté à penser que la présence d'une matière caséeuse en décomposition, n'était pas nécessaire pour que la transformation du sucre en acide lactique pût avoir lieu, et au nombre de ces raisons, une des principales était que l'acide lactique pouvait prendre naissance dans les mêmes conditions où l'on voyait la fermentation alcoolique se produire, et qu'il suffisait pour cela que la nature de la réaction du milieu fût changée. Ainsi, nous avions reconnu que, lorsque la betterave est exploitée dans le but de convertir en alcool le sucre qu'elle contient, le jus sucré que l'on obtient par déplacement, au moyen de l'eau dans laquelle on fait plonger cette racine découpée en tranches très-minces, au lieu de donner naissance, comme cela arrive dans la plupart des cas, à la fermentation alcoolique, déterminée par la levûre de bière que l'on ajoute au liquide, ce ferment produit quelquefois la fermentation lactique. Cette différence d'action ne peut, suivant nous, être attribuée qu'à la réaction alcaline que présente quelquefois le jus de betterave, réaction due à la présence de sels de potasse qui proviennent du sol dans lequel la plante a végété.

Comme cette manière de voir n'est pas partagée par les chimistes qui ont adopté l'opinion de M. Pasteur, laquelle consiste à admettre que la fermentation lactique est due à un ferment spécial qu'il désigne sous le nom de *ferment lactique*, lequel se trouve associé au *ferment alcoolique*, toutes les fois que l'acide lactique prend naissance au sein d'une liqueur sucrée; nous croyons devoir nous attacher à démontrer qu'il n'existe pas de ferment lactique, et que ce ferment n'est qu'une forme particulière que prend la levûre de bière, toutes les fois que cette dernière se trouve placée dans un milieu à l'état de neutralité parfaite ou à réaction légèrement alcaline.

A l'origine de nos études sur ce sujet, lesquelles remontent à un grand nombre d'années, car c'était en 1848 que nous nous livrâmes, pour la première fois, à la recherche des causes qui déterminent la transformation du sucre en acide lactique; à cette époque, nous croyions, comme plus tard l'a pensé M. Pasteur, que les fermentations alcoolique et lactique devaient être attribuées à l'action de deux ferments spéciaux que l'on trouve généralement associés dans les liquides qui ont subi la fermentation alcoolique. L'un de ces ferments nous paraissait constitué par les cellules de levûre ordinaire, dont le diamètre est de $0^{mm}.01$ et qui

forment par leur ensemble ce qu'on nomme dans la fabrication de la bière, la *levûre supérieure,* laquelle donne naissance à la fermentation alcoolique, tandis que la fermentation lactique était déterminée par la *levûre inférieure,* composée de globules dont le diamètre est quatre fois plus petit que ceux de la levûre supérieure, lesquels agissaient d'une manière toute différente sur le sucre qu'ils transformaient en acide lactique. Depuis l'époque à laquelle nous fîmes nos premières expériences, nous avons pu nous convaincre que ces deux espèces de levûres, placées dans les mêmes conditions, peuvent donner naissance, l'une et l'autre, à la fermentation alcoolique, et que ces deux levûres, en apparence différentes, ne sont en définitive que des états différents de la même espèce cryptogamique, se présentant sous des formes différentes qui correspondent à un état plus ou moins avancé dans leur développement. Nous avons dû en conséquence modifier notre manière de voir et rechercher si, comme nous le soupçonnions déjà, la différence dans la nature de la fermentation ne tenait pas à la différence de réaction du liquide dans lequel elle se produit. Pour le constater, nous fîmes l'expérience suivante :

Après avoir composé un liquide fermentescible contenant 100 grammes de sucre (glycose), dissous dans 1 litre de lessive de levûre bière, nous soumîmes la dissolution à l'action de la chaleur, afin de détruire tous les germes qu elle pouvait contenir, et, après une ébullition suffisamment prolongée, nous laissâmes refroidir le liquide que nous divisâmes en trois parties égales qui furent placées dans des flacons munis chacun d'un tube de dégagement. Deux des flacons furent utilisés en premier lieu, le troisième fut réservé pour une expérience ultérieure. Nous introduisîmes dans chacun des flacons 10 grammes de levûre fraîche que nous étions en droit de considérer comme étant parfaitement pure, car elle provenait d'une levûre ayant servi à plusieurs fermentations successives; en outre, nous ajoutâmes dans l'un des flacons 8 grammes de carbonate de chaux obtenu par précipitation. Cela fait, nous introduisîmes nos deux flacons dans une étuve dont la température était maintenue à 30 degrés. Au bout de peu de temps, la fermentation alcoolique commença à se déclarer dans le flacon qui n'avait pas été additionné de carbonate de chaux, et, au bout de quelques jours, la fermentation avait cessé de se produire et l'acide carbonique de se dégager. La liqueur fermentée et soumise à la distillation ne contenait que de l'alcool et des traces d'acide acétique.

Dans le second flacon, dans celui où nous avions introduit 8 grammes de carbonate de chaux, les choses se passèrent tout autrement. D'abord, le liquide parut rester tout à fait inactif, et ce ne fut qu'au bout de huit jours que la fermentation alcoolique parut se déterminer, et que l'on put recueillir quelques bulles de gaz qui se dégagèrent par l'extrémité du tube abducteur. A ce moment, nous introduisîmes dans le flacon une nouvelle quantité de 8 grammes de carbonate de chaux, et, après avoir agité le flacon, nous le reportâmes dans l'étuve. Cette addition de calcaire avait suffi pour ramener le liquide à l'état de neutralité; aussi nous n'observâmes plus aucun dégagement d'acide carbonique, et il fallut attendre encore huit jours avant que ce dégagement recommençât à se produire. Pour l'entraver, nous ajoutâmes de nouveau une nouvelle quantité de 8 grammes de carbonate de chaux, et cette addition avait suffi pour empêcher toute nouvelle fermentation alcoolique; car, ayant maintenu pendant quinze jours l'appareil en expérience, nous n'observâmes pas le moindre dégagement de gaz.

Nous mîmes fin alors à l'expérience, et nous recherchâmes dans le liquide contenu dans le flacon quels étaient les corps qui avaient pris naissance pendant la durée de l'opération qui avait duré un mois. Après avoir filtré le liquide, nous le soumîmes à la distillation, et parmi les produits de cette opération se trouvait une petite quantité d'alcool que nous ne crûmes pas devoir doser. Le résidu de la distillation fut placé dans une capsule de porcelaine et évaporé lentement; bientôt il se prit en une masse compacte formée de cristaux de lactate de chaux. Ces cristaux furent traités par une dissolution d'acide sulfurique dans l'eau, dont on arrêta l'addition, lorsque le liquide indiqua au papier réactif un léger excès d'acide sulfurique. L'acide lactique mis ainsi en liberté et séparé du sulfate de chaux par la filtration, fut de nouveau saturé par du carbonate de zinc et transformé en lactate de zinc, que l'on purifia par plusieurs cristallisations successives, et qu'on décomposa finalement par un courant d'hydrogène sulfuré qui convertit le zinc en sulfure insoluble, lequel abandonna l'acide

lactique, qui, soumis à l'évaporation dans le vide, laissa au fond de la capsule un résidu dont le poids était de 30 grammes, ce qui prouvait que le sucre introduit à l'origine dans le flacon avait été presque totalement converti en acide lactique.

Cette expérience nous semble démontrer que, lorsque la levûre de bière se trouve placée dans un milieu convenable à son développement, c'est-à-dire à l'état de neutralité parfaite ou à réaction légèrement alcaline, elle tend d'abord à acidifier ce milieu en transformant le sucre en acide lactique, et qu'elle continue ce mode d'action tant que la substance qui rendait la liqueur alcaline n'est pas complétement neutralisée. Mais aussitôt que ce résultat est atteint, et que le liquide est devenu acide par le fait de la présence d'un léger excès d'acide lactique, la fermentation change de forme, elle devient alcoolique, c'est-à-dire que le sucre se transforme en alcool et acide carbonique. On peut suspendre l'effet de cette nouvelle fermentation et la ramener de nouveau à la fermentation lactique, en saturant l'acide, ainsi que nous l'avons fait, au moyen du carbonate de chaux. On peut ainsi obtenir que les deux fermentations se succèdent l'une à l'autre, tant qu'on n'a pas introduit dans le liquide en fermentation la quantité de chaux nécessaire à la saturation de l'acide lactique, qui peut se former aux dépens du sucre en fermentation. Quand cette dernière condition est satisfaite, la fermentation alcoolique ne peut prendre naissance, ainsi que nous l'avons observé dans notre expérience où nous avions introduit dans le flacon, successivement et à trois reprises différentes, 8 grammes de carbonate de chaux; nous avions ainsi dépassé la limite nécessaire pour opérer la saturation de 33 grammes d'acide lactique provenant du sucre contenu dans le liquide soumis à la fermentation, lequel, transformé en acide, n'exige pour sa neutralisation complète que 18gr.4 de carbonate de chaux.

Il résulte de là que, si on introduit de prime-abord dans le liquide fermentescible une quantité de carbonate de chaux suffisante pour saturer complétement l'acide lactique pouvant provenir de la transformation du sucre contenu dans la liqueur, la fermentation alcoolique ne doit pas se produire dans cette circonstance. C'était pour vérifier cette conséquence que nous avions réservé notre troisième flacon. Après avoir additionné le liquide contenu dans son intérieur de 20 grammes de carbonate de chaux, nous le plaçâmes dans l'étuve qui avait servi à notre expérience précédente, et qui était maintenue à la même température de 30 degrés, et où nous le laissâmes séjourner pendant un mois. Durant ce long espace de temps nous n'observâmes aucun mouvement de fermentation dans la masse, et c'est à peine si l'on put recueillir quelques bulles de gaz, formées d'un mélange d'acide carbonique et d'hydrogène. Le liquide examiné au bout de ce laps de temps ne contenait plus de glycose, ce dont nous nous sommes assuré au moyen de la liqueur de Fromherz, car le liquide fermenté n'agissait plus dans cette circonstance sur l'oxyde de cuivre de manière à le réduire. Ce liquide contenait en dissolution du lactate de chaux, d'où nous sommes parvenu à extraire l'acide lactique en ayant recours au même procédé dont nous avions fait usage dans notre expérience précédente. C'est ainsi que nous avons pu obtenir de ce liquide fermenté 31gr.5 d'acide lactique, dont l'odeur assez forte nous prouvait qu'il s'était formé un peu d'acide butyrique pendant la fermentation. Cette dernière expérience établit d'une manière incontestable, que, tant que la réaction du liquide reste neutre ou légèrement alcaline, la fermentation alcoolique ne parvient pas à s'y établir, et que, dans cette circonstance, le sucre se transforme presque complétement en acide lactique.

Pendant la durée de son séjour à l'étuve, le liquide mis en expérience était recouvert d'un voile léger de couleur grisâtre, et il s'était produit en même temps un dépôt de même couleur, qui occupait la partie supérieure des matières qui s'étaient précipitées au fond du flacon. Nous avons examiné, à l'aide d'un microscope d'un fort grossissement, la membrane qui s'était formée à la surface du liquide, et nous avons reconnu qu'elle se composait d'un enchevêtrement de tigelles, formées elles-mêmes par l'adjonction en chapelet de globules de fort petite dimension. Ces globules étaient ovoïdes et présentaient d'ailleurs, dans leur intérieur, quelques points brillants. En un mot, ces petites tiges rappelaient, par leur forme et leur disposition, les apparences que M. Pasteur a reconnues à la levûre lactique, lesquelles diffèrent complétement de celles que présente la levûre de bière.

Il nous reste à établir que cette levûre lactique n'est qu'une des formes si variées que

peut prendre la levûre de bière, et voici comment nous sommes arrivé à établir cette proposition : nous avons introduit une goutte du liquide fermentescible qui nous avait servi dans nos expériences; après l'avoir alcalinisée par une autre goutte de carbonate de soude, et l'avoir ensemencée avec une quantité de levûre de bière que nous avions enlevée avec la pointe d'une épingle, nous l'avons placée entre deux lames de verre, que nous avons soudées avec du bitume de Judée, et, après avoir mis cette double lame sur le support d'un microscope à fort grossissement, nous avons suivi le développement de la levûre de bière placée dans les circonstances que nous venons d'indiquer. C'est ainsi que nous avons vu les globules de ce ferment éclater et émettre de leur intérieur de fines granulations, qui finissent par se réunir en petites tiges, animées d'une sorte de frétillement (1). Ainsi, nous avons vu se produire sous nos yeux le changement de la levûre de bière en levûre lactique; mais il nous fallait une contre-épreuve qui nous prouvât à son tour que le ferment lactique peut se métamorphoser en levûre alcoolique. Voici comment nous avons obtenu cette contre-épreuve : nous avons toujours fait usage de la liqueur fermentescible qui nous avait servi dans nos précédentes expériences, et, après l'avoir légèrement acidulée au moyen d'acide lactique, nous en avons disposé une goutte entre deux lames de verre, que nous avons scellées comme précédemment, après l'avoir ensemencée avec une parcelle de la couche mycodermique qui s'était formée dans notre flacon où la matière sucrée s'était transformée complétement en acide lactique. En suivant pendant quelque temps la marche de ce ferment placé sur le support du microscope, nous vîmes les articles du ferment lactique se désagréger, puis les globules isolés grossir, prendre une forme sphérique, puis enfin émettre des bourgeons de leur surface, en un mot présenter, dans leur mode de multiplication, l'apparence que présente la levûre de bière lorsqu'elle est placée dans des conditions favorables à son développement.

Après l'observation de ces faits, il ne pouvait y avoir de doute dans notre esprit : la levûre de bière et la levûre lactique ne sont qu'un seul et même ferment; seulement son mode de reproduction varie avec la nature du milieu dans lequel il se trouve placé. Lorsque ce milieu est à réaction acide, sa reproduction s'opère par *voie de bourgeonnement*, et la transformation du sucre a lieu en produisant de l'alcool et de l'acide carbonique; lorsque ce milieu est alcalin, la multiplication du ferment s'opère par *voie de sporulation*, et, dans ce cas, le sucre se change en acide lactique.

C'est, du reste, à la même conséquence qu'a été conduit M. J. Duval, à la suite d'expériences faites avec le plus grand soin, et dans lesquelles il a vu la levûre de bière provoquer la fermentation lactique. Aussi, il dit à ce sujet : « Pour moi, je ne puis raisonnablement voir dans les microphytes à forme spéciale observés ici, qu'une création secondaire ayant sa source dans les nucléoles échappés par exosmose aux globules mères du ferment sous-jacent, nucléoles qui, eux, ne pouvant sans doute se développer sans oxygène libre, sont venus mécaniquement respirer à la surface du liquide. Ce ne serait là qu'un nouvel exemple du passage d'un être à fonction primitivement zymique à la vie azymique, et ce phénomène, qui n'est qu'un cas particulier de la mutabilité, fait comprendre à son tour par quel mécanisme simple la nature, forcée dans ses actes, fait passer certains êtres dont la respiration est normalement aérienne, à la respiration fermentescive (2). »

Enfin, pour compléter l'analogie qui existe entre les deux espèces de fermentation, M. Pasteur a démontré que le ferment lactique peut, comme la levûre alcoolique, *se produire spontanément en apparence* dans les liquides sucrés d'une composition appropriée à son développement. Ainsi, dans les fermentations alcooliques qui se développent dans un milieu artificiel, ensemencé de trace de levûre de bière, M. Pasteur a presque toujours vu apparaître la levûre et la fermentation lactiques, à côté de la levûre et de la fermentation alcooliques. Aussi, dit-il, « Dans ces cas de *production spontanée* de levûre lactique en présence de levûre alcoolique, la prédominance de l'un ou l'autre organisme, et par conséquent de ses effets, dépend de la

(1) M. Schmidt, en écrasant de la levûre de bière dans un mortier, met en liberté les petites granulations contenues dans son intérieur; aussi cette levûre ainsi traitée ne peut plus provoquer la fermentation alcoolique, mais elle détermine la fermentation lactique.

(2) *Journal d'anatomie et de physiologie*, septembre 1874.

composition du milieu plus ou moins propre à la nutrition de l'une ou l'autre levûre et *notamment à la condition de neutralité du liquide.* »

Il est bien évident que M. Pasteur, l'ennemi le plus déclaré de la génération spontanée, n'a été conduit à admettre la production spontanée de la levûre lactique que pour échapper à l'obligation où il se trouvait d'admettre la mutabilité de la levûre alcoolique en levûre lactique, conséquence forcée de ce qu'il trouvait cette dernière dans un milieu qui n'avait été ensemencé qu'avec de la levûre de bière.

Une chose bien digne de remarque, c'est que le ferment sécrété par l'organe mammaire des mammifères, se comporte, à l'égard de la lactine contenue dans le lait, comme la levûre de bière à l'égard de la glycose qui se trouve dans une dissolution alcaline. On sait, en effet, que le lait est un liquide à réaction alcaline; or, toute les fois qu'on l'abandonne à lui-même dans un lieu où la température est suffisamment élevée, on voit en peu de temps la fermentation lactique se produire, et la lactine se transformer en acide lactique. Lorsque la réaction acide a succédé à la réaction alcaline par suite de la présence de cet acide dans le lquide, la fermentation alcoolique remplace la fermentation lactique, et la lactine se trouve transformée en alcool et en acide carbonique. Le moyen donc de transformer tout le sucre de lait en acide lactique consiste à maintenir toujours dans le lait une réaction alcaline, et c'est ce qu'a fait M. Fremy toutes les fois qu'il a voulu se procurer de l'acide lactique. Voici, du reste, le procédé dont il fait usage : il prend 3 ou 4 litres de lait auxquels il ajoute 200 à 300 grammes de sucre de lait, et il abandonne la liqueur à l'air, dans un vase ouvert, pendant quelques jours, à une température entre 15 et 20 degrés. On reconnaît, après ce temps, que la liqueur est devenue acide, on la sature alors par du carbonate de soude, et on continue ces saturations successives de vingt-quatre en vingt-quatre heures, jusqu'à ce que tout le sucre de lait soit transformé. A ce moment on fait bouillir, on filtre et on évapore à sirop. Le résidu est repris par de l'alcool à 38 degrés, qui dissout le lactate de soude. Cette solution est précipitée par une quantité convenable d'acide sulfurique, qui précipite la soude à l'état de sulfate. On filtre et on évapore. Le résidu, saturé par la craie, donne des cristaux de lactate de chaux, d'où il est facile d'extraire l'acide lactique.

L'identité des résultats obtenus dans ces expériences, en employant soit la lactine, soit la glycose, comme matière fermentescible, et la levûre de bière ou les globules de lait comme ferment, porterait à admettre l'identité du ferment, et à le considérer comme une cellule organisée détachée de l'ensemble de l'organisme soit végétal, soit animal, et portant en elle-même la faculté de produire des sécrétions différentes, suivant la nature du milieu dans lequel elle est appelée à fonctionner.

Quoi qu'il en soit de l'exactitude de cette hypothèse, il n'en est pas moins curieux de voir des ferments d'origine si différente produire les mêmes phénomènes lorsqu'ils sont placés dans les mêmes milieux ; et on constate, par ces exemples, combien est grande l'influence des milieux sur la nature des fermentations qui s'y produisent. Cette remarque pourrait être d'une grande importance en thérapeutique, car elle fournirait le moyen de changer la nature d'une fermentation nuisible à l'économie, en une fermentation tout à fait inoffensive, en modifiant simplement la réaction du milieu dans lequel la première s'accomplit.

3° FERMENTATION BUTYRIQUE

Il arrive souvent qu'en faisant fermenter une liqueur sucrée dans laquelle on a introduit de la levûre de bière, et une quantité de carbonate de chaux ou de soude, suffisante pour maintenir le liquide à l'état de neutralité, ou même lui communiquer une réaction légèrement alcaline, la fermentation lactique qui a pris naissance dans ces conditions, change tout à coup de nature, et donne naissance à une nouvelle fermentation dont le produit est un acide à odeur vive et pénétrante, à saveur âcre et brûlante, qui se dissout en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther, qui présente en un mot tous les caractères que l'on a reconnus appartenir à l'acide butyrique.

En présence d'un tel résultat, on est conduit à rechercher les causes qui font varier la nature de la fermentation, et à se demander si on n'aurait pas introduit dans la liqueur deux

espèces de ferment qui, en agissant indépendamment, auraient donné lieu, l'un à la fermentation lactique, l'autre à la fermentation butyrique, ou bien si le même ferment, après avoir transformé le sucre en acide lactique, n'aurait pas porté son action sur ce dernier, et l'aurait transformé en acide butyrique.

Plusieurs raisons nous conduisaient à croire que l'action qu'exerce le ferment pour transformer le sucre en acide butyrique n'est pas directe, et que cette substancedoit passer préalablement à l'état d'acide lactique, pour pouvoir subir cette dernière modification. Une des principales raisons qui nous portaient à penser qu'il devait en être ainsi, consiste en ce que nous avons observé que tous les corps qui sont susceptibles d'éprouver la fermentation butyrique, tels que les acides malique, tartrique, citrique, mucique, sont capables de se dédoubler en acide lactique, acide carbonique et hydrogène, et que ce dédoublement opéré en premier lieu par le ferment, lui donne la possibilité d'agir ultérieurement sur l'acide lactique et de le transformer en acide butyrique.

Mais ce n'était là qu'une hypothèse qu'il fallait confirmer par l'expérience. Dans ce but, nous disposâmes une expérience de tout point semblable à celle qui nous avait servi pour établir que le ferment alcoolique, mis en rapport avec la glycose par l'intermédiaire d'un milieu à réaction alcaline, se transforme complétement en acide lactique. C'est-à-dire qu'après avoir dissous 100 grammes de glycose dans un litre d'eau de lessive de levûre, nous divisâmes cette dissolution en trois parties égales, que nous répartîmes dans des flacons tubulés et dans lesquels, après avoir introduit à peu près en même temps 10 grammes de levûre fraîche et 20 grammes de carbonate de chaux, nous portâmes ces flacons, après les avoir fermés et y avoir adapté un tube de dégagement propre à recueillir les gaz, dans une étuve dont la température fût maintenue constante à 30 degrés. Après trois semaines de séjour dans les conditions que nous venons d'indiquer, un de ces flacons commença par dégager quelques bulles de gaz qui, peu nombreuses à l'origine, augmentèrent peu à peu et nous annoncèrent ainsi le début d'une nouvelle fermentation. Nous retirâmes le flacon de l'intérieur de l'étuve et nous nous livrâmes à l'examen de son contenu. Après avoir filtré le liquide, nous le soumîmes à l'évaporation dans une capsule de porcelaine et nous vîmes bientôt le liquide donner naissance à un abondant dépôt formé par des cristaux de lactate de chaux, d'où nous parvînmes à retirer 30 grammes d'acide lactique; mais nous cherchâmes vainement à constater dans le liquide surnageant la présence de la glycose et de l'acide butyrique : tout le sucre avait été transformé en acide lactique et l'acide butyrique ne s'était pas encore formé.

Les deux flacons qui étaient restés à l'étuve donnèrent bientôt la preuve qu'il se produisait une nouvelle réaction, car des bulles nombreuses de gaz se dégageaient de leur intérieur, et, ayant examiné la nature de ce gaz, nous trouvâmes qu'il était formé d'acide carbonique et d'hydrogène dans les proportions de 4 à 3, rapport fort approché de celui que doit fournir l'acide lactique qui se transforme en acide butyrique, suivant la formule $2(C^6H^6O^6) = C^8H^8O^4 + 4CO^2 + 4H$: ce qui nous porta à penser que l'acide lactique s'était changé en acide butyrique, et ce que nous cherchâmes à constater expérimentalement. Lorsque les bulles gazeuses cessèrent de se dégager de l'intérieur du flacon, ce qui eut lieu au bout d'un mois environ, nous le retirâmes de l'étuve afin d'examiner la nature du liquide qu'il contenait. Ce liquide, sensiblement neutre au papier réactif, fut concentré après filtration dans une capsule soumise à l'action d'une douce chaleur, et réduit ainsi à la moitié de son volume primitif, sans que nous ayons eu l'occasion d'observer la formation de cristaux de lactate de chaux que nous avons signalés dans le liquide qui n'avait pas éprouvé la fermentation butyrique.

Le résidu de l'évaporation contenu dans la capsule a été additionné de carbonate de soude, il s'est précipité du carbonate de chaux et le butyrate de soude est resté en dissolution dans le liquide. La liqueur filtrée a été additionnée d'une certaine quantité d'acide sulfurique et s'est séparée en deux couches, l'une, l'inférieure, formée de sulfate de soude; l'autre, la supérieure, formée par la dissolution d'un acide qui, desséché par son contact avec du chlorure de calcium, puis soumis à la distillation, nous a donné un produit à réaction acide, d'une odeur forte et pénétrante, qui rappelait cetle du beurre rance, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, présentant, en un mot, tous les caractères de l'acide butyrique. Le

poids de cet acide était d'ailleurs de 14gr.6, correspondant à la quantité de 30 grammes d'acide lactique qui se trouvait dans le liquide avant qu'il eût subi la fermentation butyrique.

Cette expérience prouve bien évidemment que la fermentation lactique précède la fermentation butyrique, et que cette dernière ne prend naissance que lorsque le sucre est converti en acide lactique.

Il importait actuellement de rechercher si la levûre de bière, qui avait changé de forme pour produire la fermentation lactique, n'avait pas eu besoin de subir une nouvelle métamorphose pour déterminer la fermentation butyrique. Pour le vérifier, nous plaçâmes sur le porte-objet de notre microscope une parcelle du cryptogame qui s'était développé pendant que la fermentation butyrique s'était produite, et nous eûmes l'occasion d'observer que ce cryptogame était formé de cellules allongées se réunissant par leurs extrémités et donnant ainsi naissance à de petits bâtonnets ayant en moyenne une longueur de 1 à 2 millièmes de millimètre. Ces bâtonnets étaient d'ailleurs animés d'un mouvement brownien, que nous avions déjà observé dans les globules de la levûre lactique.

Il résulte de cette observation que la levûre butyrique diffère par sa forme de la levûre lactique, mais il importait de reconnaître si la première de ces levûres ne serait qu'une modification de la seconde. Pour cela, nous procédâmes de la manière suivante : Nous prîmes une goutte de liquide dans un des flacons qui n'avait pas encore subi la fermentation butyrique, et, après l'avoir placée sur une lame de verre, nous l'ensemençâmes avec une trace de levûre lactique puisée avec la pointe d'une épingle dans le même flacon qui nous avait fourni la goutte de liquide. Cela fait, nous recouvrîmes le tout d'une seconde lame de verre, et, ayant placé cette double lame sur le porte-objet de notre microscope, nous pûmes suivre la marche des transformations que nous nous attendions à voir subir à la levûre soumise à notre observation. En effet, nous pûmes voir les globules de la levûre lactique s'allonger peu à peu, puis se réunir par leurs extrémités, de manière à constituer de petits bâtonnets formés par la réunion de trois à quatre cellules allongées, et dont l'ensemble prenait la forme des articles que nous avions précédemment observés dans la levûre butyrique. Les bâtonnets ainsi formés étaient également animés de ces petits mouvements que nous avons signalés dans cette levûre.

Il n'y avait donc pas à en douter, le ferment butyrique n'était qu'une forme différente de la levûre lactique, et comme nous avions précédemment constaté que cette dernière n'était qu'une des modifications qu'est susceptible de prendre la levûre de bière, nous fûmes ainsi conduit à conclure que le ferment butyrique n'est qu'un des aspects sous lesquels peut se présenter le ferment alcoolique. Cette conclusion se trouve en quelque sorte légitimée par l'observation des faits qui se produisent dans les êtres organisés, où l'on voit les organes dont la formation provient de cellules toujours identiques à elles-mêmes, mais qui, par la diversité de leur agrégation, constituent des glandes diverses dont la fonction consiste à sécréter des produits de différente nature.

La transformation de l'acide lactique en acide butyrique n'est pas le dernier terme des modifications que cette substance est susceptible d'éprouver. Avant que cet acide puisse faire retour à l'atmosphère, il est indispensable qu'il subisse une dernière transformation, et c'est pour l'étudier dans sa marche et dans les produits auxquels il donne naissance, que nous avons réservé notre troisième flacon, dont le liquide avait subi la fermentation butyrique. Ce flacon fut débouché et resta ainsi exposé pendant un mois au contact de l'air, tout en étant maintenu pendant ce temps dans l'étuve à 30 degrés. Le liquide contenu dans son intérieur se recouvrit peu à peu d'une végétation mycodermique qui finit par prendre l'aspect d'une membrane chagrinée, de couleur grisâtre, présentant la plus grande analogie de forme avec la membrane qui constitue la mère du vinaigre. Examinée au microscope, cette membrane se présente comme étant formée par un enchevêtrement de petits articles, constitués eux-mêmes par la réunion de cellules étranglées vers leur milieu. Cette forme rappèle tout à fait celle du *mycoderma aceti* et sa fonction paraît être la même, en ce sens qu'elle détermine la combustion de l'acide butyrique par un procédé semblable à celui par lequel ce ferment fait disparaître l'alcool de l'intérieur d'un liquide fermenté, c'est-à-dire par la condensation de l'oxygène qui sert à en opérer la combustion. En effet, après un mois de séjour au contact

de l'air, l'acide butyrique avait complétement disparu du sein du liquide qui le contenait, lequel ne présentait plus actuellement qu'une liqueur alcaline, recouverte d'une végétation cryptogamique, au fond de laquelle s'était déposée une couche de carbonate de chaux, et dont l'odeur forte et repoussante rappelait celle des matières en putréfaction. Dans cette liqueur nageaient une foule de vibrions dont les germes ont dû être apportés par l'air, car ils n'existaient pas antérieurement dans le liquide, et ne paraissaient pas prendre une part active à l'acte de la décomposition qui leur a fourni un milieu alcalin, contenant tous les principes nécessaires à leur développement.

Ainsi, suivant toute apparence, le mycoderme qui détermine la combustion de l'acide butyrique est le même que celui qui fait disparaître l'alcool dans les liqueurs fermentées, en le transformant d'abord en acide acétique, puis en acide carbonique et en eau, et il est curieux de voir le même ferment, c'est-à-dire la levûre de bière, revêtir immédiatement dans un cas la forme du *mycoderma aceti*, tandis que, dans un autre, elle a besoin pour atteindre ce terme de passer successivement par les états de ferment lactique et de ferment butyrique. C'est ici que se manifeste dans tout son jour l'influence des milieux sur la nature des fermentations. Dans un milieu à réaction acide, la levûre de bière ne change de forme que pour revêtir celle qui appartient au *mycoderma aceti*; dans un milieu à réaction alcaline, le même ferment ne prend cette forme qu'après avoir passé par les états intermédiaires de ferment lactique et de ferment butyrique.

La propriété que possède le même ferment de revêtir des formes différentes, suivant la nature du milieu dans lequel il est appelé à vivre, rend compte de ce phénomène, singulier en apparence, et tout naturel dans la réalité, qui consiste en ce qu'un même liquide peut, successivement ou même simultanément, donner naissance aux trois espèces de fermentations que nous venons de décrire. Ce fait s'explique par la nature de la réaction qui peut varier pendant que la fermentation s'accomplit. Ainsi le lait peut donner naissance aux fermentations alcoolique, lactique et butyrique, et la même série de phénomènes peut se produire dans les œufs conservés pendant longtemps au contact de l'air. C'est que, dans ces produits de l'organisation, la substance sur laquelle le ferment exerce son action peut faire varier la nature du milieu dans laquelle elle se produit, et, en outre, que la matière albumineuse qu'il contient toujours, éprouvent une décomposition dont les éléments, en changeant la nature du liquide, peuvent exercer une grande influence sur la nature de la fermentation.

En résumé, nous dirons que le but de toute fermentation est de faire disparaître de la surface du sol toute matière organique qui a accompli la série de fonctions dont l'ensemble constitue son évolution, et qui doit faire retour à l'atmosphère sous forme gazeuse. Mais, pour parvenir à opérer les combustions successives à l'aide desquelles ce résultat peut être atteint, la nature possède divers moyens de faire varier les produits intermédiaires par lesquels la matière organique doit passer avant d'atteindre la limite de ses transformations, et c'est d'après l'espèce de ces produits intermédiaires que l'on est parvenu à établir plusieurs sortes de fermentations. Ainsi, quand il s'agit de faire disparaître des matières sucrées d'un liquide dont la réaction est acide, la nature fait usage d'un ferment, la levûre de bière, dont la première action consiste à convertir le sucre en alcool et acide carbonique; puis ce même agent, prenant une autre forme, détermine l'oxygénation de l'alcool et sa transformation en acide acétique. Ce n'est qu'ultérieurement que l'oxydation de ce dernier produit de l'acide carbonique et de l'eau, formes sous lesquelles la matière sucrée fait retour à l'atmosphère.

Lorsque cette même matière se trouve placée dans un milieu à réaction alcaline, le ferment opère d'une manière différente pour arriver cependant au même but, c'est-à-dire à la destruction de la matière organique. D'abord le ferment transforme le sucre en acide lactique, et si la substance contenue dans le liquide s'y trouve en quantité suffisante pour opérer la saturation complète de cet acide, la transformation du sucre peut être complète; mais la fermentation est loin d'être terminée, elle suit son cours en transformant l'acide lactique en acide butyrique, et ce dernier est brûlé et transformé en acide carbonique et en eau par un procédé analogue à celui qui a déterminé dans le cas précédent la combustion de l'acide acétique. Nous voyons d'après cela les deux espèces de fermentations suivre une marche parallèle et arriver au même but tout en suivant des routes différentes.

Les diverses expériences dont nous venons de rappeler les résultats nous ont prouvé que la levûre de bière peut faire éprouver au sucre les diverses modifications que l'on a désignées sous les noms de fermentation alcoolique, acétique, lactique, butyrique, suivant les conditions du milieu dans lequel elle est appelée à fonctionner, et que ces différences dans son mode d'action ne proviennent pas seulement de la diversité de formes qu'elle peut revêtir, mais encore de la manière dont elle peut se reproduire, circonstance qui lui permet de prendre les aspects les plus variés et de donner naissance aux réactions les plus diverses. Quand on voit d'ailleurs que la levûre de bière n'est pas la seule à jouir de ces propriétés, et qu'un ferment qui tire évidemment son origine du règne animal les possède également, on est tenté d'admettre qu'il n'existe qu'une seule espèce de ferment, et que ce ferment unique, cause de toutes les modifications, de tous les changements observés dans la matière organique, n'est autre que la *cellule organisée*, douée de la faculté d'émettre les agents dont la nature est appropriée aux modifications que cette matière doit subir. Telle est la conclusion qui nous paraît ressortir de toutes les recherches auxquelles nous nous sommes livré sur ce sujet. Les ferments nous ont toujours présenté la plus grande analogie les uns avec les autres et peuvent dans la plupart des cas se remplacer.

Si cette interprétation des métamorphoses qui s'accomplissent au sein de la matière organisée, et que nous ne pouvons donner qu'avec une certaine appréhension, venait à se vérifier dans tous les cas, et passait ainsi à l'état de vérité démontrée, nous y trouverions l'avantage de prouver une fois de plus que la nature n'a pas dans cette circonstance failli à sa devise, qui est : Variété dans les résultats, simplicité dans les moyens.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 12 juin. — Critique expérimentale sur la glycémie (suite). Des conditions physico-chimiques et physiologiques à observer pour la recherche du sucre dans le sang ; par M. Cl. Bernard. — Dans l'étude expérimentale de la glycérine qui va suivre, nous examinerons d'abord quelles sont les méthodes physico-chimiques les plus propres à la recherche du sucre dans le sang ; nous indiquerons ensuite les procédés de vivisection les plus rapides et les plus convenables pour extraire le sang des vaisseaux, ainsi que les conditions physiologiques délicates qu'il faut remplir pour obtenir de bonnes expériences. — Suit le procédé pour la recherche du sucre dans le sang.

Dosage du sucre dans le sang. — On se sert généralement aujourd'hui de la méthode des liquides cuivriques titrés qui fut d'abord recommandée par Barreswil. Toutefois on a substitué au liquide de Barreswil à base de potasse le liquide de Fehling à base de soude.

Je me sers d'une liqueur de Fehling, titrée à 5 milligrammes par centimètre cube de liqueur et composée d'après une formule qui m'a été communiquée par notre savant confrère M. Peligot.

Je ne décrirai pas le procédé chimique de dosage, qui est connu de tout le monde ; je noterai seulement les particularités qui se rapportent à l'opération physiologique.

Voici comment je procède. J'aspire avec une seringue en verre ou je reçois, au sortir des vaisseaux, dans une capsule de porcelaine tarée, une quantité déterminée de sang : 10, 15, 20 ou 25 grammes. J'ajoute aussitôt poids égal de sulfate de soude en petits cristaux avec quelques gouttes d'acide acétique et je fais cuire immédiatement et sans retard sur la flamme du gaz ou de la lampe à alcool. Nous avons déjà dit que, par la cuisson, il se produit un coagulum d'abord rutilant, plus noir, spongieux, mêlé à un liquide plus ou moins abondant ; mais, comme l'évaporation a fait perdre pendant la cuisson une certaine quantité de liquide, il faut rétablir le poids primitif en ajoutant une quantité suffisante d'eau distillée. On exprime alors à chaud et l'on obtient un liquide dans lequel on dose le sucre en se servant de la pipette graduée dite *Pipette de Moore*.

A raison de la quantité relativement minime de sucre que nous avons à déceler dans le

sang, nous n'agissons que sur 1 centimètre cube de liqueur cuivrique titrée. Nous chauffons dans un petit ballon de verre après avoir ajouté 20 à 25 centimètres cubes d'une solution récente de potasse concentrée, afin que, l'oxydule restant dissous, on n'ait à tenir compte que de la décoloration de la liqueur, dont on saisit facilement la limite en empêchant la rentrée de l'air dans l'appareil lorsque l'ébullition vient à cesser.

Sachant ainsi la quantité de liquide sucré qui est nécessaire pour décolorer 1 centimètre cube de liqueur titrée de Fehling, il reste à établir, par le calcul, la quantité de sucre contenue dans la totalité du sang, en transformant en volumes les poids de sang et de sulfate de soude employés.

Des épreuves préalables nous ont appris que le rapport du volume au poids d'un mélange à parties égales de sang et de sulfate de soude est de $^4/_5$, autrement dit que 50 grammes de sang mêlés à 50 grammes de sulfate de soude donnent 80 centimètres cubes de liquide d'essai. D'autre part, le dosage nous a montré combien de sucre renferme chaque centimètre cube de ce liquide et, par conséquent, la totalité des centimètres cubes fournis par le sang analysé. Rien n'est plus facile que de trouver alors la quantité de sucre pour 1,000 parties de sang, exprimée par cette formule $s = \frac{8000}{n}$.

— Sur l'absorption de l'azote et de l'hydrogène libres et purs par les matières organiques; par M. Berthelot.

— Sur la formation et la décomposition des composés binaires par l'effluve électrique; par M. Berthelot.

— Présentation de photographies solaires de grandes dimensions; par M. Janssen. — « Sur les photographies que nous avons l'honneur de présenter, le disque solaire a 22 centimètres de diamètre, et malgré cette dimension, qui est actuellement très-considérable pour une photographie solaire, la pureté et la netteté des clichés sont très-grandes. Les taches, les facules, les granulations apparaissent ici à une échelle qui soulage l'œil. En outre, ces grands clichés présentent un avantage capital au point de vue de la diffusion de ces images : celui de pouvoir donner des positifs où les détails de la surface solaire sont reproduits sans être masqués, comme dans les petites épreuves, par les grains du papier sur lequel on les tire.

On peut remarquer sur les clichés qui se rapportent à ces derniers jours combien la surface du soleil est remarquable en ce moment par l'absence complète de toute tache. Ce fait se rattache, comme on sait, à l'époque du minimum à laquelle nous touchons.

— M. Leverrier, à l'occasion de la communication de M. Janssen, rend compte des travaux de photographie astronomique exécutés à l'Observatoire par M. Cornu, notamment en ce qui concerne les images de la lune.

— M. d'Abbadie voudrait qu'on pût établir dans la Haute-Égypte des observatoires où on établirait une lunette destinée uniquement à obtenir des images du soleil jour par jour. Il fait appel à la haute influence de M. de Lesseps sur les rives du Nil pour donner suite à ce projet.

— Deuxième Note de M. Th. du Moncel, sur les transmissions électriques à travers le sol.

— De quelques expériences nouvelles faites sur le radiomètre de Crookes; par A. Ledieu. — Voici comment l'auteur termine sa nouvelle communication. « Depuis notre retour à Paris, nous avons eu l'occasion de nous renseigner sur l'ensemble considérable des essais de toutes sortes entrepris, particulièrement en Angleterre, sur le radiomètre Crookes, tant par l'inventeur lui-même que par divers expérimentateurs. Plus nous examinons le sujet, plus nous nous apercevons que son étude demande de circonspection. M. Crookes en est arrivé lui-même, dans un des derniers numéros du journal scientifique *Nature*, à faire les réserves les plus expresses sur les conclusions à tirer de son ingénieux instrument.

— Sur l'ambre; par M. Reboux. — Après un historique fort intéressant, mais qui n'est pas nouveau, l'auteur s'applique surtout à distinguer l'ambre du copal ou de l'ambre factice.

On peut, dit-il, distinguer l'ambre du copal ou de l'ambre factice par les caractères suivants :

Le copal est d'un jaune plus ou moins foncé, mais toujours unicolore : il présente à la sur-

face quelques points ayant l'aspect du soufre cristallisé ; les morceaux d'ambre ont une nuance différente à leurs deux extrémités.

L'ambre frotté sur la paume de la main exhale une odeur forte et aromatique : le copal et l'ambre factice sont sans odeur.

L'ambre peut être courbé sous l'action de la chaleur ; il n'en est pas de même du copal et de l'ambre factice. Le copal s'égrène sous la dent comme du pain desséché et se laisse pénétrer par l'ongle ; l'ambre résiste, il peut-être coupé, scié, poli ; deux morceaux d'ambre ne peuvent être soudés l'un à l'autre comme des fragments de copal. L'ambre raye le copal.

Chauffé à 100 degrés dans un vase de cuivre, le copal donne de la vapeur d'eau en abondance ; puis il devient liquide en conservant sa couleur jaune ; l'ambre ne fond qu'à 400 degrés : il devient alors noir et répand une odeur très-pénétrante d'acide sulfhydrique ; il fond à 150 degrés si l'on y ajoute 33 pour 100 d'huile de lin.

Si l'on jette une pincée de poudre d'ambre sur une bougie allumée, elle s'enflamme comme la poudre à canon et donne une lumière bleu rougeâtre. Le copal essayé de la même manière donne une flamme jaune pâle.

L'ambre naturel fournit à la distillation des aiguilles d'acide succinique ; les différents copals n'en donnent pas.

La densité de l'ambre naturel varie de 1.09 à 1.11 ; celle du copal est de 1.04 ; celle de l'ambre factice est environ 1.05.

L'analyse de l'ambre naturel a donné à Schrœtter :

Carbone	78.82
Hydrogène	10.23
Oxygène	10.90
	99.95

*Analyse du copal provenant de l'*Elococarpus.

Carbone	79.70
Hydrogène	10.40
Oxygène	9.90

— De la loi de Dulong et Petit ; par M. Terreil.

— Lettre de M. V. Falio à M. Dumas sur le Phylloxera.

Nouvelle lettre de M. Alliès à M. Dumas sur l'emploi du sulfure de carbone contre le Phylloxera. — Confirmation des succès obtenus avec le sulfure de carbone. — On sait que M. Rohart, qui s'adresse peu à l'Académie, obtient, en ce moment, des rapports favorables dans tous les centres agricoles où il opère avec ses cubes de bois au sulfure de carbone. Dans le numéro du 13 juillet du *Journal d'agriculture pratique*, il vient de publier des perfectionnements importants qui consistent à distribuer d'une manière méthodique les vapeurs de sulfure de carbone dans le sol et avec la régularité d'une pendule.

— Sur l'emploi du sulfure de carbone contre le Phylloxera : — Lettre de M. Marion à M. Milne-Edwards. — C'est une confirmation de ce qu'avance M. Alliès. — « Parmi les ceps auxquels le sulfure de carbone n'a pas été appliqué, quelques-uns, dans la partie sud du vignoble, présentent encore des pousses vigoureuses ; mais les pucerons sont aussi abondants sur leurs racines que sur le pivot et sur le chevelu des souches qui ne donnent plus que quelques jets rabougris. Dans leur voisinage, quelques pieds, reconnus fortement phylloxérés le 28 mai, ont été traités pour la première fois le 30 mai au sulfure de carbone, d'après le procédé que M. Alliès a déposé à l'Institut. Aujourd'hui 4 juin, nous trouvons encore quelques sinsecte sur le pivot des racines dans les points les plus éloignés des trous du pal. Sur les radicelles, les Phylloxeras ont disparu : nous n'en distinguons plus que quelques-uns presque entièrement desséchés et noirâtres. Il est probable que les traitements futurs en fin juin, juillet et septembre, atteindront les individus qui ont échappé à la première application. »

— Un Mémoire d'analyse de M. A. Picart.

— M. A. Boucheron adresse un Mémoire sur le traitement de l'ophthalmie sympathique par la section des nerfs ciliaires.

— Pantanémone. — Appareil fonctionnant par tous les vents, sans orientation et sans réduction des surfaces; par M. Sanderson.

— Contributions à l'histoire du typhus; par M. Massé.

— M. de Baer, élu associé étranger en remplacement de sir Ch. Wheatstone, adresse ses remercîments à l'Académie.

— M. P. Schutzenberger prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la chaire de chimie laissée vacante au Collége de France par le décès de M. Balard.

— Éphéméride de la planète (103) *Hera*, pour l'opposition de 1877. Note de M. Leveau, présentée par M. Le Verrier.

— Nouvelles observations relatives à la présence du magnésium sur le bord du soleil; par M. Tacchini. — En tenant compte de l'influence des conditions atmosphériques, j'ai démontré que l'intensité et l'extension du magnésium à la surface du soleil peuvent subir de fortes variations, même d'un jour à l'autre; le magnésium gagne en intensité et en élévation aux points où les flammes de la chromosphère présentent plus de vivacité, de telle sorte que, lorsque ce métal devient visible sur le bord entier, la chromosphère se montre partout brillante.

— Phénomènes d'oscillation électrique; par M. L. Mouton.

— Sur les chlorhydrines propyléniques et la loi d'addition de l'acide hypochloreux. Deuxième Note de M. L. Henry.

— Analyse élémentaire du noir d'aniline électrolytique; Note de M. Fr. Goppelsroeder, présentée par M. Wurtz.

— Sur l'anthraflavone et un produit accessoire de la fabrication de l'alizarine. Note de M. A. Rosenstiehl.

— De la membrane interne du gésier de poulet comme cloison osmotique; par M. G. Carlet.

— M. Eugène Robert adresse une Note, dans laquelle il signale l'influence de la longue sécheresse des premiers mois de 1875 sur les mousses et les lichens répandus dans les bois montueux et les pentes des collines.

— M. Sacc adresse une lettre relative au procédé de panification par le houblon.

Séance du 19 juin. — Critique expérimentale sur la glycémie (suite); par M. C. Bernard. — Des conditions physiologiques à remplir pour constater la présence du sucre dans le sang. — Le sucre se présente dans le sang pendant la vie comme un principe à la fois permanent et fugace; il se détruit constamment et reste néanmoins toujours présent, grâce à sa régénération incessante dans l'organisme vivant. Après la mort, ou une fois extrait du corps, le sucre dans le sang ne se régénère plus, mais il continue à se détruire. Il importe de savoir avant tout que le liquide sanguin n'est pas un liquide fixe et toujours identique à lui-même. C'est au contraire un liquide extrêmement mobile et altérable dans sa constitution.

En dehors du corps, après son extraction des vaisseaux, le sucre se détruit rapidement dans le sang. La première condition physiologique à remplir pour faire la recherche du sucre dans le sang est de le prendre tout chaud, en quelque sorte vivant, au moment où il sort des vaisseaux. Voici ce que l'expérience a appris en effet à l'auteur.

L'analyse faite immédiatement a donné, sucre : 1^{gr}.07 pour 1,000, après dix minutes, 1^{gr}.01; après trente minutes, 0^{gr}.08; après cinq heures, 0^{gr}.44; après vingt-quatre heures, 0^{gr}.00. Ainsi il suffit de quelques heures pour que, à la température ambiante, le sucre disparaisse dans un sang qui en renferme les proportions ordinaires (de 1 gramme à 1^{gr}.50 pour 1,000).

L'auteur a recherché par quels moyens il pourrait retarder cette destruction; il a essayé successivement l'acide phénique, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide acétique. C'est ce dernier acide qui conserve le mieux. Avec $^1/_{200}$ d'acide acétique cristallisable dans 200 grammes de sang, on trouve encore au bout d'un jour 1.20 au lieu de 1.27 qu'on aurait trouvé en analysant de suite et après onze jours encore 0.20. Ce n'est que treize jours après que tout le sucre a été détruit. *Chez l'animal vivant, la richesse sucrée du sucre oscille constamment.* La fonction glycogénique du foie qui déverse le sucre dans le sang, recevant tous les contre-coups des modifications nerveuses ou circulatoires, peut amener à chaque instant, à chaque minute, une variation dans la richesse sucrée du sang. Dans l'état normal, ces varia-

tions ou oscillations sont renfermées dans les limites de 1 à 3 pour 1,000 de sucre dans le sang. Au-dessous de 1 pour 1000, l'activité nutritive n'est pas dans toute sa plénitude fonctionnelle; au-dessus de 3 pour 1000, la limite de la capacité sanguine est dépassée; la matière sucrée déborde dans l'appareil rénal, et l'animal devient diabétique.

Nous ne voulons pas examiner ici toutes les conditions physiologiques qui peuvent faire changer la teneur du sucre du sang dans les diverses parties du système circulatoire, artériel ou veineux : ce sera l'objet d'études détaillées que nous exposerons prochainement; mais nous devons dès à présent être prévenus de cette mutabilité incessante du sucre dans le sang, afin d'éviter les causes d'erreur qui en seraient la conséquence. En effet, toute soustraction d'une certaine quantité de sang, toute influence nerveuse, anesthésique ou autre, deviennent une cause de perturbation instantanée, durable ou passagère, dans la fonction glycogénésique.

Nous l'avons déjà dit, il n'y a pas de faits contradictoires, pas plus dans la nature vivante que dans la nature inerte! Il n'y a que des faits bruts ou indéterminés, et des faits scientifiquement interprétés, mis à leur place et déterminés dans leurs conditions d'existence.

Les faits bruts nous montrent que le sucre, tantôt se rencontre, tantôt ne se rencontre pas dans le sang; mais le déterminisme scientifique ne nous permet pas d'admettre cette proposition contradictoire; car le sucre existe toujours dans le sang, quand les conditions physiologiques que nous avons indiquées sont observées; le sucre manque constamment quand ces mêmes conditions physiologiques expérimentales ont été négligées.

Ainsi nous sommes conduits rigoureusement à cette conclusion que la glycémie est un phénomène constant de l'organisme vivant et qu'elle cesse après la mort. En effet, la glycémie commence avec la vie et finit avec elle, parce qu'elle est liée aux phénomènes de la nutrition, qui ne peuvent disparaître sans que la vie disparaisse elle-même.

D'après cela, le sucre est un élément vital constant et nécessaire du sang. Cependant, si nous ouvrons les traités de chimie physiologique, même les meilleurs et les plus récents, le sucre n'y est pas mentionné parmi les principes du sang, ou bien n'est indiqué que d'une manière tout à fait accidentelle. Ce qui nous prouve que la chimie biologique ne sera fondée et n'existera que le jour où, dans l'étude des principes immédiats des êtres organisés, on tiendra compte à la fois des conditions physico-chimiques et des conditions physiologiques des phénomènes de la vie. »

— *Géométrie.* Théorèmes relatifs à des courbes d'ordre et de classe quelconques, etc.; par M. Chasles.

— Sur la cause des mouvements dans le radiomètre de M. Crookes. Note de M. G. Govi. — Cette cause n'est autre que « la dilatation par la chaleur, ou la condensation par le froid des couches gazeuses que tous les corps retiennent à leur surface, lors même qu'ils sont placés dans le vide absolu. »

— Examen des nouvelles méthodes proposées pour la recherche de la position du navire à la mer. Note de M. A. Ledieu.

— Sur l'existence du mercure dans les Cévennes; par M. Leymerie. — Confirmant la Note de M. N. Thomas sur l'existence du mercure coulant dans les cantons de Ganges et de Saint-Martin-de-Londres (Hérault), M. Leymerie dit qu'il a annoncé le même fait en 1843, dans une lettre à M. Élie de Beaumont. « A cette époque, j'avais cru, dit-il, trouver la cause de ce fait, que sa généralité dans les dépendances des Cévennes rend beaucoup plus remarquable, dans la sublimation de gîtes mercuriels situés au sein de terrains plus anciens à une profondeur plus ou moins considérable. »

— La peste en 1876. Mesures prophylactiques. Note de M. J.-D. Tholozan. — « J'ai démontré, en 1873, que la peste ne respecte aucune altitude, et qu'elle est susceptible de naître et de sévir aussi bien dans les localités sèches, élevées et froides que dans les pays bas, humides et marécageux. Les recherches que j'ai publiées, en 1875, sur la géographie et la chronologie de la peste dans l'Anatolie, l'Arménie et le Caucase confirment ce fait. Elles mettent hors de doute que les localités montagneuses ne sont pas une protection contre la peste, et que ce fléau y a sévi presque aussi souvent que dans le delta du Nil, sur les bords de la Méditerranée et sur les rives du Bosphore. »

— M. L. Pasteur fait hommage à l'Académie d'un ouvrage intitulé : *Études sur la bière ; ses maladies ; causes qui les provoquent ; procédé pour la rendre inaltérable, avec une nouvelle théorie de la fermentation.* Nous avons reçu cet ouvrage et l'avons immédiatement envoyé à notre collaborateur, M. Ch. Blondeau, qui nous a promis d'en rendre compte avec tout le soin dont il est capable.

— M. Duchartre fait hommage à l'Académie de la seconde édition de ses *Éléments de botanique.*

— Influence de la température sur l'aimantation ; par M. J.-M. Gaugain.

— Extension du principe de Carnot à la théorie des phénomènes électriques, etc. ; par M. G. Lippmann.

— Lettre à M. Dumas relative aux expériences sur l'emploi du sulfure de carbone et des sulfocarbonates ; par M. Delachanal. Rapport *entortillé* et peu concluant.

— M. le comte de Vogué, ambassadeur de France à Vienne, transmet à l'Académie, de la part de MM. Weyprecht et de Wilczek, la lettre par laquelle ils exposent le projet qu'ils ont formé pour l'exploration scientifique des régions arctiques.

— M. A. Gérard adresse la description et la photographie d'un pendule destiné à accuser les différences d'attraction résultant d'altitudes différentes.

— M. L. Mathieu fait fonctionner devant l'Académie le thermo-cautère que M. Guérard lui a fait fabriquer en 1857. — Les pièces relatives à cette question de priorité seront renvoyées à la Commission précédemment nommée pour examiner le thermo-cautère de M. Paquelin.

— M. Ch. Pigeon soumet au jugement de l'Académie un Mémoire manuscrit sur la peste bovine.

— M. Maumené prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la chaire de chimie, laissée vacante au Collége de France par le décès de M. Balard.

— M. Bertrand présente le second volume du *Cours de mécanique appliquée*, professé à Metz par M. Victor Poncelet.

— Électro-actinomètre différentiel. Note de M. E. Goroff, présentée par M. Edmond Becquerel.

— Recherches sur l'analyse commerciale des sucres bruts ; par MM. Alfred Riche et Ch. Bardy. — Les auteurs ont tout à fait perfectionné les procédés de manipulation chimique et le tube polarimétrique. Nul doute qu'avec ces perfectionnements les attaques dirigées contre le mode d'opérer actuellement dans les laboratoires de l'État n'auront plus de raison d'être.

— Sur une nouvelle classe de matières colorantes. Note de M. Ch. Lauth, présentée par M. Wurtz. — Nous publions cette Note *in extenso*, page 833.

— Sur quelques dérivés de l'isoxylène. Note de M. Ch. Gundelach, présentée par M. Wurtz.

— Sur le spirophore, appareil de sauvetage pour les asphyxiés, principalement pour les noyés et les enfants nouveau-nés. Note de M. Woillez. — Cet appareil, construit par M. Collin, se compose d'un cylindre de tôle fermé d'un côté et ouvert de l'autre. Il est assez grand pour recevoir le corps de l'asphyxié, qu'on y glisse jusqu'à la tête, laquelle reste libre au dehors ; un diaphragme clôt ensuite l'ouverture autour du cou. Un soufflet puissant, contenant plus de 20 litres d'air, situé en dehors de cette caisse, communique avec elle par un gros tube et manœuvre à l'aide d'un levier dont l'abaissement produit l'aspiration de l'air confiné autour du corps ; le relèvement du levier rend à la caisse l'air qui vient d'en être soustrait. Une glace translucide, placée en avant du cylindre, permet de voir la poitrine et l'abdomen du patient, et une tige mobile glissant dans un tube, perpendiculairement fixé au-dessous, est destinée à reposer sur le sternum.

J'ai fait avec cet appareil plusieurs expériences dont voici le résultat général sur le cadavre.

Lorsqu'un cadavre humain est enfermé jusqu'au cou dans le cylindre et qu'on abaisse vivement le levier du soufflet, le vide se fait autour du corps et aussitôt l'air extérieur, obéissant indirectement à cette aspiration, pénètre dans l'intérieur de la poitrine, dont les parois se soulèvent sous les yeux de l'observateur comme pendant la vie. Les côtes sont écartées, le sternum est poussé en avant d'un centimètre au moins, comme le montre le soulèvement de la tige mobile qui repose sur lui. De plus, l'épigastre et même l'abdomen au-dessous font

une saillie inspiratrice qui démontre que l'agrandissement de la poitrine se fait pendant cette inspiration artificielle non-seulement par *le soulèvement des côtes et du sternum*, mais encore par *l'abaissement du diaphragme*. Tout revient en place quand le levier est relevé.

MM. Gosselin et Empis ont été témoins d'une de ces expériences, dont ils ont constaté les résultats, qui permettent de faire traverser les poumons d'un cadavre et par conséquent d'un asphyxié par plus de *100 litres* d'air en dix minutes.

Cette respiration factice est sans danger pour les poumons, qui ne peuvent être le siége de déchirures, quelle que soit la force d'action du levier. Cette innocuité tient à cette condition physique excellente, à savoir : que jamais la force de pénétration de l'air dans les poumons n'est supérieure dans ce cas, comme sur le vivant, à la pesanteur de l'atmosphère.

— Étude graphique des mouvements du cerveau. Note de M. A. Falathé, présentée par M. Cl. Bernard.

— Les vacuoles contractiles dans le règne végétal. Note de M. E. Maupas, présentée par M. Duchartre.

— Le minerai de nickel de la Nouvelle-Calédonie ou « garniérite. » Note de M. J. Garnier, présentée par M. Daubrée. — Les minerais de nickel de la Nouvelle-Calédonie sont devenus l'objet d'une exploitation active. Ce ne sont pas des arsénio-sulfures de nickel comme ceux que l'on a utilisés jusqu'ici, mais bien des silicates de nickel et de magnésie. On trouve ce minerai au sein des masses serpentineuses, très-abondantes en divers points de l'île, et en association des euphotides, diorites, amphibolites, etc.

Dès l'année 1863, j'ai signalé la présence du nickel à la Nouvelle-Calédonie au Rév. W.-B. Clarke, géologue de la Nouvelle-Galles du Sud, et puis en ai adressé des échantillons avec une série d'autres échantillons de roches, et il a bien voulu signaler ce fait dans un récent Mémoire.

Le nickel, ainsi que je le disais dans un de nos Mémoires en 1869, est si abondant dans les roches serpentineuses de la Nouvelle-Calédonie qu'on doit espérer en trouver un jour des gisements exploitables.

— M. A. Rosenstiehl demande l'ouverture d'un pli cacheté déposé par lui, le 13 mars 1876, *sur l'alizarine nitrée*. Le *Compte-rendu* transcrit textuellement le contenu de ce pli.

Séance du 26 juin. — Nouveau Mémoire de géométrie de M. Chasles.

— Mémoire d'analyse mathématique; par M. Yvon Villarceau.

— Sur le maximum de la puissance répulsive possible des rayons solaires; par M. G.-A. Hirn.

— Nouvelles considérations expérimentales sur le radiomètre de M. Crookes. Note de M. A. Ledieu.

— Propriétés communes aux canaux, aux rivières et aux tuyaux de conduite à régime uniforme (1re partie); par M. P. Boileau.

— L'Académie procède à la nomination d'un correspondant, pour la section de botanique, en remplacement de feu M. Thuret.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 36, majorité 19,

MM. de Saporta obtient.....	16	suffrages.
Godron.....	15	—
Duval-Jouve.....	5	—

Au second tour de scrutin, sur 36 votants,

MM. de Saporta obtient.....	17	suffrages.
Godron.....	17	—
Duval-Jouve.....	2	—

Au troisième tour de scrutin, le nombre des votants étant 39, majorité 20,

MM. de Saporta obtient.....	20	suffrages.
Godron.....	19	—

M. de Saporta, ayant obtenu la majorité des suffrages, est proclamé élu.

— Rapport sur un Mémoire de M. Félix Lucas, intitulé : *Vibrations calorifiques des solides homogènes;* par M. Resal, rapporteur. — Voici la conclusion du rapport : « En résumé, M. Lucas a comblé une lacune dans l'une des parties les plus importantes des sciences physico-mathématiques, en ramenant à une seule théorie la thermodynamique et la conductibilité de la chaleur. En conséquence, les commissaires proposent à l'Académie d'approuver le Mémoire et d'en décider l'insertion au *Recueil des savants étrangers.* » Les conclusions du rapport sont adoptées.

— Exposé d'une nouvelle méthode pour la résolution des équations numériques de tous les degrés (troisième partie)); par M. L. Lalanne.

— Sur un radiomètre différentiel. Note de M. W. de Fonvielle.

— Procédé pour la fabrication de la soude de varech par lessivage endosmotique. Note de M. L. Herland, présentée par M. Chatin. — L'importation considérable en Europe des salpêtres du Chili, dont on retire aujourd'hui industriellement et à bon marché de grandes quantités d'iode, a déterminé une crise très préjudiciable pour un grand nombre d'usines importantes et pour la population maritime du département du Finistère.

Ces usines obtiennent, comme on le sait, de la récolte du goëmon et de son incinération des soudes riches en iodures alcalins. Cette invasion de l'iode étranger a pris au dépourvu notre fabrication et même celle de l'Angleterre. La lutte est tout à notre désavantage pour de nombreuses raisons. Les principales sont les suivantes :

1° La récolte du varech n'est pas faite en vue de la fabrication de la soude; on récolte indistinctement toutes les espèces sans rechercher si elles sont plus ou moins riches en iode ou autres sels utiles.

2° La dessiccation du varech destiné à l'incinération est faite en plein air sur les dunes; de cela il résulte une altération et une déperdition des sels dues aux coups de mer, à la rosée, aux intempéries.

3° Le procédé d'incinération est lui même la cause principale de la faiblesse du titre iodique, car il volatilise une certaine quantité d'iode; mais c'est surtout au sable siliceux qui imprègne le varech qu'il faut attribuer la plus grande déperdition. En effet, la silice à une haute température réagissant sur les iodures produit des silicates alcalino-terreux en éliminant une certaine quantité d'iode.

Pour remédier à tous ces inconvénients et venir en aide à notre industrie, j'ai imaginé d'employer le procédé suivant, que j'expose brièvement :

1° Le varech frais est immergé dans des corbeilles en fer treillagées, mues par une grue tournante, dans une série de cuves renfermant environ 50 kilogrammes de bonne chaux caustique par mètre cube d'eau et disposées en batteries circulaires. Le varech passe successivement d'une cuve à l'autre et se dépouille de tous les sels utiles. On poursuit avec du varech frais cette série d'immersions successives, jusqu'à ce que le premier bain de lessivage marque 4°.3 à 4°.5 au pèse-sels. Pendant cette opération, il se fait un double échange par voie d'endosmose entre le varech et la lessive calcaire; la chaux pénètre la trame organique du goëmon en traversant la pellicule épidermique qui fait fonction de membrane osmotique. Il s'établit ainsi, du varech à la lessive calcaire, et réciproquement, un double courant en sens inverse, jusqu'à ce qu'ils se soient mis en équilibre de composition. Le temps d'immersion est en moyenne de quarante à soixante minutes. Avec une batterie de dix cuves de 6 mètres cubes on peut lessiver en quinze heures 50 tonnes de 1,000 kilogrammes de varech frais.

2° Le second temps de l'opération consiste à évaporer à siccité les lessives endosmotiques saturées, puis à calciner très-légèrement, en présence d'un léger excès de carbonate de potasse, s'il y a lieu, et jusqu'à commencement de fusion pâteuse, le résidu salin de l'évaporation.

Ce procédé fait obtenir une soude très-riche en sels solubles et en sels de potasse utilisables (chlorure et sulfate) et en iodures alcalins. Le procédé d'incinération donne en moyenne 15 pour 100 de sels de potasse et 1 pour 100 d'iodure au maximum; mon procédé, au con-

traire, fournit 45 à 50 pour 100 de sels de potasse utilisables et 2 ½, 3 et quelquefois jusqu'à 5 et 6 pour 100 d'iodures, lorsque les varechs sont bien choisis de bonne espèce.

En résumé, notre procédé de fabrication de la soude de varech se recommande :

1° Par l'obtention d'une plus grande quantité de sels et d'iodures alcalins;

2° Parce qu'il conserve à l'agriculture le goëmon épuisé qui conserve sa matière azotée, et qui, retenant de la chaux de notre traitement, est excellent pour nos terres siliceuses;

3° Parce que nos côtes sont débarrassées des nuages de fumée qui les rendaient invisibles aux navigateurs et même dangereuses, puisque les roches et les îles étaient masquées par la fumée des incinérations de goëmon qui duraient jour et nuit sur une longue étendue.

— Sur la catastrophe du Grand-Sable (district de Salazie), île de la Réunion. Extrait d'une lettre de M. Vinson.

— M. J. Pagliari adresse à l'Académie plusieurs échantillons de viande conservée à l'aide d'une solution d'un sel de fer. Cet envoi est accompagné d'un flacon du liquide préservateur.

— Éléments et éphémérides de la planète (152) *Atala*. Note de M. Bossert, présentée par M. Leverrier.

— Sur les équations différentielles linéaires du second ordre. Note de M. Fuchs, présentée par M. Hermite.

— Du contact des surfaces d'un implexe avec une surface algébrique, Note de M. G. Fouret.

— Sur quelques expériences faites avec la balance de Crookes. Note de M. G. Salet, présentée par M. Wurtz.

— Sur quelques dérivés de l'acide pyrotartrique normal. Note de M. Reboul, présentée par M. Wurtz. — Dans cette nouvelle note, l'auteur décrit quelques-uns des principaux sels de l'acyde pyrotartrique ainsi que son éther éthylique et son chlorure.

— Dosage volumétrique de l'acide formique; par MM. Portes et Ruyssen.

— Sur l'arragonite observée à la surface d'une météorite. Note de M. J. Lawrence Smith.

— Sur les combinaisons de carbone trouvées dans les météorites; par le même.

— Sur l'emploi du chlorure de calcium dans l'arrosage des chaussées, de nos promenades et de nos jardins publics. Note de M. Houzeau. — L'arrosage au chlorure de calcium imprégne le sol d'une matière hygrométrique qui rend durable pendant une semaine l'humidité qu'on lui a communiquée. Dès lors, plus de sécheresse, plus de poussières; les vents demeurent sans action sur la terre humectée de chlorure de calcium.

Cet arrosage est en outre salubre et économique. Le chlorure des fabriques d'acide pyroligneux contient toujours des quantités notables de chlorure de fer (environ 3 kilogrammes par mètre cube) et de matières goudronneuses dont la volatilisation dans l'air ne peut être qu'hygiénique. Il présente en outre, sur l'arrosage à l'eau pure, une économie d'environ 30 pour 100.

En effet, à l'époque des grandes chaleurs, une chaussée de 1 kilomètre sur 5 mètres de largeur reçoit par jour quatre arrosages à l'eau (deux le matin et deux le soir) à raison de 1 mètre cube de liquide par 250 mètres parcourus sur une largeur de 5 mètres, ou autrement dit, par surface de 1,250 mètres. Total de l'eau distribuée par jour : 16 mètres cubes. L'eau étant fournie gratuitement, le prix d'arrosage de ce kilomètre de chaussée revient, au coût du collier (cheval et conducteur) à 10 francs par jour. Au contraire, cette même surface de chaussée (1 kilomètre sur 5 mètres) ne consomme que 4 mètres cubes de solution de chlorure marquant 33° Baumé et coûtant 7 fr. 50 c. le mètre cube. Mais ses effets d'humectation durent de cinq à sept jours, soit en moyenne six jours, pendant lesquels tout arrosage est suspendu.

On arrive ainsi à trouver que, pour une durée de six jours, l'arrosage d'une surface de chaussée de 5,000 mètres revient avec l'eau pure à 60 francs, et avec le chlorure de calcium à 40 francs.

Appliqué à l'arrosage des allées des parcs, le chlorure de calcium empêche le développemen

des herbes et économise la partie de la main-d'œuvre relative au ratissage régulier de ces allées.

— Étude sur la formation et le développement de quelques galles. Note de M. Éd. Prillieux, présentée par M. Duchartre.

— Recherches expérimentales sur l'action de l'aniline introduite dans le sang et dans l'estomac. Note de MM. V. Feltz et E. Ritter. — C'est à l'état de *fuchsine pure* que l'aniline a été expérimentée, ce qui rend le titre du Mémoire inexact. En général l'action a été funeste et, après un usage continu de vin coloré par la fuchsine, la diarrhée arrive, des coliques très-vives, suivies d'évacuations nombreuses, se manifestent, et les urines le douzième jour décèlent de l'albumine. Si l'on cesse ce régime à la fuchsine, on ne tarde pas à se rétablir.

— Recherches sur le *Cypressus pyramidalis*; par M. Hartsen. — L'auteur a extrait une substance amorphe qui se rencontre surtout dans les feuilles, et une matière cristallisable que l'on ne rencontre que dans les fruits mûrs ou à peu près mûrs.

— M. Ch. Cros demande l'ouverture d'un paquet cacheté, déposé par lui le 2 décembre 1867, contenant une note intitulée : « Procédés d'enregistrement et de reproduction des couleurs, des formes et des mouvements. » M. Ch. Cros joint à sa demande deux épreuves de photographie colorée. Voici le contenu du paquet cacheté :

En premier lieu, trois épreuves photographiques sont prises successivement d'après un même tableau. Pour la première de ces épreuves, on interpose entre le tableau et l'objectif de l'appareil photographique ordinaire un verre rouge, pour la seconde un verre jaune, pour la troisième un verre bleu. Les rayons de lumière rouge contenus dans le tableau passeront en maximum à travers le verre rouge, et il en sera de même pour les deux autres sortes de rayons et les deux autres verres.

Si maintenant, après avoir obtenu le positif des trois épreuves, on superpose les projections de ces positifs traversés respectivement par un rayon rouge, jaune et bleu sur un écran, la projection composée représentera le tableau donné avec ses teintes réelles.

La superposition des projections des trois positifs, respectivement traversés par des rayons rouges, jaunes et bleus, paraîtrait présenter quelques difficultés. Mais ces difficultés disparaissent, si l'on substitue à une superposition réelle une succession rapide des trois projections diversement colorées à la même place.

La superposition des trois épreuves positives sur une surface blanche, en ayant soin de constituer chacune des épreuves dans la couleur complémentaire de celle qui a servi à l'obtenir, donnera la reproduction définitivement fixée de toutes les teintes du tableau à reproduire, avec une exactitude que limitent seules la pureté et la transparence des couleurs employées.

— **Séance du 3 juillet.** — Sur la fermentation de l'urine ; par MM. Pasteur et J. Joubert. — Intervention de M. Berthelot à ce sujet et réponse de M. Pasteur. Grosse question où M. Musculus, après avoir corrigé M. Pasteur, est à son tour corrigé par lui.

— Note relative à une communication de M. Cros sur la reproduction photographique des couleurs des corps; par M. Edm. Becquerel. — Dans la séance du 26 juin, se trouve une Note de M. Cros sur la reproduction photographique des couleurs des objets. Or, la méthode indiquée et déjà connue, et qui consiste à faire plusieurs clichés photographiques négatifs d'un même objet par les procédés ordinaires au moyen du collodion sensible, puis à superposer des positifs donnés par ces clichés, sur une même feuille de papier, en opérant ce tirage à l'aide de la gélatine bichromatée à laquelle on incorpore différentes matières colorantes, ne donne qu'une épreuve polychrome dont les teintes dépendent du choix des matières colorantes employées.

Les clichés négatifs qui sont obtenus par l'interposition de verres diversement colorés entre l'objet dont on veut reproduire l'image et l'appareil photographique ne conservent aucune trace des couleurs des rayons actifs; ils ne donnent qu'une transparence plus ou moins grande d'une même couche de collodion renfermant plus ou moins d'argent réduit; les images positives, teintées au gré des opérateurs, ne sauraient donc reproduire, par ce moyen, les couleurs naturelles de l'objet, mais donnent des nuances de fantaisie. Les conclusions de

l'auteur, en ce qui concerne la reproduction des couleurs naturelles par cette méthode photographique, sont donc inexactes (1).

— De la théorie carpellaire d'après des Amaryllidées (troisième partie : *Galanthus, leucoium*); par A. Trécul.

— Troisième Note sur les transmissions électriques à travers le sol; par M. Th. du Moncel.

— Examen des nouvelles méthodes proposées pour la recherche de la position du navire à la mer. Note de M. A Ledieu (suite).

— Nouvelle série d'observations sur les protubérances et les taches solaires. Lettre du P. Secchi à M. le Secrétaire perpétuel.

— M. de Lesseps communique à l'Académie les renseignements qui lui ont été transmis sur l'observation faite à Port-Saïd et à Suez, d'un phénomène lumineux qui s'est produit le 15 juin courant.

— M. C. Sedillot fait hommage à l'Académie d'une Notice sur la vie et les travaux de son frère L. P. E. A. Sedillot.

— M. P. Gervais présente une vertèbre fossile, provenant de la région de Bas-Amazone, qui indique une espèce de la série des Crocodiliens procéliens, dont la taille atteignait au moins 10 mètres.

— Sur le nickel métallique extrait des minerais de la Nouvelle-Calédonie. Note de MM. P. Christofle et H. Bouillet.

Une communication récente de M. F. Garnier a appelé l'attention de l'Académie sur les minerais de nickel dont il avait signalé la présence en Nouvelle-Calédonie dès 1863.

Ces minerais sont aujourd'hui en pleine exploitation, et plusieurs chargements sont dirigés sur la France. Nos relations avec cette Société nous ont permis d'étudier ces minerais. Plusieurs tonnes mises à notre disposition ont déjà été traitées par nous, et nous avons pu déterminer le meilleur procédé de traitement à y appliquer.

Nous avons établi une usine d'essai, pour traiter en France ce précieux métal dont les qualités, depuis longtemps reconnues, ont été exaltees dans ces derniers temps, à propos de la fabrication de la monnaie allemande et de la mise en pratique en France des procédés de nickelage indiqués jadis par M. Becquerel. Nos efforts tendent à affranchir ainsi notre pays du tribut qu'il paye aux usines allemandes et anglaises.

Les minerais de nickel de la Nouvelle-Calédonie ne contiennent ni soufre, ni arsenic : ce sont des hydrosilicates de magnésie et de nickel.

Le métal extrait de ces minerais et dont nous présentons des échantillons a été obtenu par deux procédés, la voie humide seule et un procédé mixte de voie humide et de voie sèche. Le métal obtenu dans les deux cas est d'excellente qualité; le nickel réduit par voie humide présente une particularité remarquable; il s'écrase sous le marteau, sans se casser, ce que nous n'avons jamais pu obtenir soit avec le nickel réduit en grains et anglais, soit avec le nickel réduit en cubes allemands.

A l'analyse, ce métal titre 98 pour 100, et nous avons même obtenu 99.5 pour 100.

Nous présentons aussi un alliage en plaques cubiques à 50 pour 100 de nickel et 50 pour 100 de cuivre, alliage recherché par l'industrie, à cause de la facilité qu'il présente pour la refonte et la combinaison des alliages de maillechort, enfin un maillechort à 15 pour 100 de nickel pur.

Ce dernier alliage est remarquable par sa malléabilité, sont homogénéité et sa blancheur. Nous l'avons laminé à toute épaisseur, et même en feuilles minces de $\frac{5}{100}$ de millimètre, et nous l'avons étiré en fils de tous diamètres. Il s'est comporté d'une manière remarquable, ainsi que le prouvent les échantillons soumis à l'Académie. Nous en avons fait des couverts, des pièces d'orfèvrerie estampées, restreintes, repoussées, qui montrent toute la valeur de l'alliage à 15 pour 100, au point de vue industriel, ainsi que la qualité du nickel extrait des

(1) Voir, pour l'étude de cette question, Edm. Becquerel : *La lumière, ses causes et ses effets*, t. II, p. 209, chez Firmin Didot.

minerais de la Nouvelle-Calédonie, qui, dans tous ces essais nous a paru mieux se comporter que les nickels européens.

Nous ne voulons pas terminer cette Note sans remercier notre chimiste, M. Herpin, et notre ingénieur, M. Coste-Floret, dont le concours nous a été précieux pour la mise en pratique des procédés nouveaux que nous avons imaginés pour extraire le nickel de ces minerais calédoniens.

— Sur le mode d'emploi des sulfocarbonates; par M. J.-B. Jaubert. — L'auteur est favorable à l'emploi des sulfocarbonates. Il reconnaît bien qu'on a trop vanté le remède, mais comme on n'a pas trouvé mieux, il croit qu'il faut persévérer. — Dans sa Note, l'auteur ne fait aucune allusion à l'emploi du sulfure de carbone tel qu'on l'emploie aujourd'hui. Voici ses conclusions :

1° La destruction des Phylloxeras par les sulfocarbonates est certaine, bien qu'il en échappe quelques-uns.

2° Le sulfocarbonate de *sodium* produit les mêmes effets insecticides que le sulfocarbonate de *potassium*.

3° Il n'est pas nécessaire d'employer de grandes quantité d'eau pour obtenir l'action de l'insecticide,

4° Les doses d'insecticide peuvent être très-réduites, puisque 11 grammes par mètre carré ont donné les mêmes résultats que 45 grammes.

5° L'application des sulfocarbonates par le *pal distributeur* de M. Gueyraud réalise une économie de temps considérable.

6° L'économie de main-d'œuvre et de matière (le coût peut ne pas dépasser 3 centimes par pied) permet de renouveler le traitement, général ou partiel, suivant les besoins, sans qu'il devienne une charge trop forte pour les viticulteurs.

7° Ces applications successives permettent à la vigne de se reconstituer en détruisant, soit les générations produites par les insectes qui ont échappé à un précédent traitement, soit les migrations nouvelles qui pourraient s'abattre sur la vigne traitée.

8° Trois applications, chaque année, sur les parties les plus malades nous paraissent suffisantes pour atteindre le but.

9° Le traitement doit s'appliquer à toutes les vignes sur lesquelles on a constaté la présence de l'insecte, même sur celles qui ne présentent aucune trace de végétation; car ces vignes, dont toutes les racines sont pourries jusqu'à leur naissance, restent vivantes par le pied. On y trouve quelques Phylloxeras isolés, souvent des œufs; mais ces vignes reprendront infailliblement si elles sont bien traitées.

— État actuel des vignes soumises au traitement du sulfocarbonate de potassium depuis l'année dernière. Note de M. P. Mouillefert, délégué de l'Académie. — L'auteur termine son long et intéressant inventaire de tous les ceps qu'il a traités par la conclusion générale que nous allons reproduire. Après la Note très-*carrée* et presque brutale de M. Alfred Mathey, parlant au nom du conseil général de Saône-et-Loire et que nous avons reproduite dans notre dernier numéro, page 704, il est juste que nous donnions la réplique qu'y font ceux qui ne désespèrent pas encore du mode de traitement par les sulfocarbonates.

Conclusions générales. — A part la question de la fréquence des traitements et la question économique, qui seront résolues avec le temps, de ces trois expériences, qui représentent aussi exactement que possible les trois états ou phases par où passe une vigne phylloxérée avant de mourir, il ressort la preuve *de l'efficacité du sulfocarbonate de potassium*, qui peut faire vivre et même rétablir une vigne phylloxérée prise à tous ses degrés de maladie, propriété commune d'ailleurs, comme je le montrerai dans une prochaine Note, à toutes substances capables de détruire les Phylloxeras dans le sol.

Il ressort aussi de ces expériences qu'au point de vue pratique il faut traiter les ceps dès qu'on aperçoit des Phylloxeras sur le chevelu et qu'il ne faut pas attendre que les grosses racines soient lésées et vouées à une mort certaine. Avec cette précaution, la plante ne souffre

pas de la maladie; au contraire, si l'on attend, pour appliquer le remède, la destruction des grosses racines, le rétablissement, toujours lent, suivra la reconstitution du système radiculaire, qui exigera plusieurs années.

— Expériences relatives à la destruction du Phylloxera, par M. Marion, au nom du Comité institué à Marseille par M. P. Talabot, directeur de la Compagnie Paris-Lyon-Méditerranée. Les expériences ont porté du 1er mars au 15 juin, sur 58.178 ceps. Les opérateurs se sont conformés de tous points aux instructions de la Commission de l'Académie des sciences.

« Nous avons, disent-ils, également employé divers polysulfures provenant des charrées de soude additionnées de chlorure de potassium ou de sulfate de potasse, et leur action a été reconnue comparable à celle des sulfocarbonates eux-mêmes. Le chlorure de potassium, le sulfate de potasse, les engrais Joulie, les terres dites *vulcanites*, ont agi comme engrais ordinaires; mais ils sont restés impuissants contre le Phylloxera. Ce résultat était prévu. Les terres de savonneries ont été nuisibles à la végétation de la vigne; plusieurs pieds ont été complétement tués à Saint-Barnabé, près Marseille.

Tous les plans badigeonnés au pétrole, pour la destruction de l'œuf d'hiver, ont perdu leurs parties extérieures. Aujourd'hui, quelques-uns poussent sous terre des jets rabougris. Le simple décorticage a produit aussi de fâcheux effets; car toutes les souches qui l'ont subi ont été fortement atteintes par les froids tardifs.

Il faut avouer encore que les premiers traitements par les sulfocarbonates et par les polysulfures n'ont donné que des résultats incomplets; ils nous renseignent cependant sur l'époque utile de l'emploi de ces substances.

. . . . . .

Dans tous les cas, l'action des sulfocarbonates et des polysulfures est certaine. Les faits contradictoires annoncés récemment par divers expérimentateurs trouvent leur explication soit dans l'époque prématurée du traitement, soit dans son imperfection. Nous avons eu nous-mêmes l'occasion de constater en plusieurs cas l'insuffisance des sulfocarbonates répandus avec une petite quantité d'eau sur un espace limité; mais nous avons exclu ces essais et nous assurons qu'il serait inexact de leur rapporter le retour des Phylloxeras que nous avons signalés plus haut. »

— M. V. Fatio adresse une Note relative à la reproduction de la forme gallicole du Phylloxera.

— Déchargeur automatique pour les tiges électro-atmosphériques; par M. J. Serra-Carpi.

— M. Tavignot signale le climat de l'Algérie comme favorable à la guérison du glaucome. Il conseille d'essayer sur l'homme ce qui a si bien réussi sur les chevaux.

Aux débuts de notre conquête de l'Algérie, et alors que les chevaux arabes étaient d'un prix très-élevé, des industriels ont eu l'idée d'acheter en France des chevaux atteints d'un vice rédhibitoire : l'*ophthalmie périodique*. Ces chevaux, transportés en Afrique, ne tardaient pas à guérir promptement. Depuis longtemps, le bas prix du cheval arabe a rendu ce commerce insuffisamment rémunérateur. Cette guérison spontanée en Afrique d'une maladie manifestement incurable en France prouve que l'immunité dont jouissent à cet égard les chevaux arabes tient plus au climat qu'à une qualité spéciale de leur sang.

— M. Melsens, avec une persévérance qui l'honore et qui mériterait sa récompense, adresse à l'Académie des documents relatifs à l'emploi de l'iodure de potassium comme moyen hygiénique et thérapeutique dans les fabriques où l'on emploie les préparations de plomb et de mercure.

— M. de Saporta, nommé correspondant pour la section de botanique, adresse ses remercîments à l'Académie. Il y a eu du *tirage* dans son élection, mais il n'en est pas moins reconnaissant.

— M. le Ministre de l'instruction publique invite l'Académie à lui présenter deux candidats pour la chaire de chimie du Collége de France, devenue vacante par suite du décès de M. Balard.

— M. A. Béchamp adresse une brochure portant pour titre : *Les microzymas dans leurs rap-*

ports avec les fermentations et la physiologie, plus ses *Lettres historiques sur la chimie à M. le professeur Courty*.

— Études de photographie astronomique. Note de M. A. Cornu, présentée par M. Fizeau. M. Le Verrier rend hommage à l'important travail de photographie astronomique exécuté par M. Cornu à l'Observatoire.

— Sur les équations différentielles linéaire du second ordre. Note de M. Fusch, présentée par M. Hermite,

— Sur l'isochronisme du spiral réglant cylindrique ; par M. E. Caspari.

— Sur le radiomètre de M. Crookes. Note de M. G. Govi.

— Sur l'explication du mouvement du radiomètre à l'aide de la théorie de l'émission ; par M. W. de Fonvielle.

— Sur le radiomètre de M. Crookes. Note de M. E. Ducretet.

— Nouvelle pile au peroxyde de manganèse. Note de M. G. Leclanché, présentée par M. E. du Moncel.

— Action des hydracides sur l'acide sélénieux. Note de M. A. Ditte, présentée par M. H. Sainte-Claire-Deville. Les acides chlorhydriques et bromhydrique, gazeux et secs, sont absorbés rapidement par l'acide sélénieux anhydre, avec dégagement considérable de chaleur ; on obtient une combinaison des deux acides. Avec l'acide chlorhydrique, la combinaison est à équivalents égaux, et avec l'acide bromhydrique, elle est formée de deux équivalents d'acide bromhydrique contre un d'acide sélénieux.

Sur la décomposition des carbonates insolubles par l'hydrogène sulfuré. Note de MM. L. Naudin et F. de Montholon ; présentée par M. H. Sainte-Claire-Deville. — On sait que les carbonates alcalins sont décomposés par l'hydrogène sulfuré et inversement que l'hydrogène sulfuré des sulfures solubles est déplacé par l'acide carbonique. Il était intéressant de savoir si les carbonates insolubles seraient également décomposés par l'hydrogène sulfuré, et c'est ce qui arrive. Tel est le sujet du travail des deux auteurs.

— Sur une nouvelle méthode de substitution du chlore et du brôme dans les composés organiques ; par O. Damoiseau.

Les matières poreuses ont la propriété de déterminer un grand nombre de combinaisons chimiques ; j'ai comparé à ce point de vue quelques-unes des plus usitées. Dans des conditions que je vais préciser, le charbon animal m'a semblé être la plus active de toutes ces substances. J'ai pu utiliser cette observation pour effectuer plusieurs réactions qui ne peuvent être faites que très-difficilement par les méthodes habituelles. Des résultats particulièrement favorables ont été obtenus par la substitution du chlore et du brôme dans les composés organiques.

Un très-grand nombre de corps sur lesquels le chlore et le brôme sont sans action, même à une température relativement élevée, sont attaqués avec facilité dans les mêmes conditions lorsqu'on les met en présence du charbon animal. La plupart des réactions que l'on n'a pu faire jusqu'ici que sous l'influence de la lumière, se réalisent ainsi fort aisément. Suit une suite de substitutions opérées par l'auteur, dont le travail a été fait dans le laboratoire de M. Jungfleisch, à l'École polytechnique.

— Sur la synthèse de l'allantoïne ; par M. Ed. Grimaux ; présentée par M. Wurtz.

— Sur un nouveau glycol butylique. Note de M. Nevolé, présentée par M. Wurtz.

— Nouvelle méthode d'alcoométrie par distillation des spiritueux alcalinisés ; par M. Maumené. — La mesure de l'alcool dans les spiritueux par distillation simple entraîne un certain nombre d'erreurs dues à plusieurs causes :

1° L'alcool volatilisé avec l'eau est accompagné d'acides volatils, carbonique, acétique, et qui, tous, *augmentent la densité* du liquide distillé.

2° L'acide carbonique et quelques autres gaz dissous dans les spiritueux sont dégagés dans un temps très-court avec les premières vapeurs qui sont fortement alcooliques ; *ils entraînent une quantité très-appréciable de ces vapeurs*, malgré la condensation de la plus grande partie de l'eau et de l'alcool.

3° Le liquide hydro-alcoolique, où l'alcool devrait être condensé tout entier et seul, présente

une *viscosité* variable avec les proportions diverses des corps étrangers et ne produit pas toujours la même *poussée* sur les alcoomètres dans des liquides de même richesse alcoolique.

M. Maumené, pour éviter les erreurs que causent la présence de ces substances étrangères, conseille d'ajouter de la soude caustique dans le liquide que l'on doit distiller. Si le liquide distillé contenait de l'ammoniaque, on le saturerait par quelques gouttes d'acide sulfurique.

— Recherches de la fuchsine dans les vins; par M. E. Jacquemin. — L'auteur se sert, pour déceler ce principe colorant, de pyroxylène ou fulmi-coton, qui se teint directement; il sera bon de chauffer d'abord le vin pour lui enlever son alcool. La laine se teint également. Voici comment il faut opérer :

« On chauffe dans une capsule de porcelaine 100 centimètres cubes de vin, et, lorsque l'alcool est à peu près volatilisé, on y plonge un fil de laine blanche à broder, de 20 à 30 centimètres de long, préalablement mouillé, puis on fait très-légèrement bouillir jusqu'à réduction d'un peu plus de moitié. La laine sortie et lavée à grande eau reste teinte en nuance fuchsine rabattue plus ou moins foncée, lorsque le vin a été plus ou moins remonté en couleur par cette substance. »

Le vin rouge naturel ne teint pas la laine, qui, après lavage, redevient presque blanche.

— Sur la nitralizarine; par M. A. Rosensthiel. — C'est une rectification de la présente Note; l'auteur reconnaît que M. H.-W. Perkin a, sur la découverte de cette substance, la priorité sur lui.

— Nouveau minéral renfermé dans une météorite; par M. Lawrence Smith.

— Sur la présence du nickel dans les poussières ferrugineuses atmosphériques; par M. G. Tissandier. — « La présence du nickel, dans les corpuscules ferrugineux aériens, confirme les idées que j'ai émises précédemment sur leur origine cosmique. »

— Analyse micrographique comparative de corpuscules ferrugineux atmosphériques et de fragments détachés de la surface des météorites; par le même.

— Sur la physiologie de l'appareil musical de la cigale. Note de M. G. Carlet, présentée par M. Milne-Edwards.

— De l'action toxique des alcools méthylique, caprylique, œnanthylique et cétylique; par MM. Dujardin-Beaumetz et Audigé.

— Des caractères anatomiques du sang dans les anémies; par M. G. Hayem.

— Anesthésie par la méthode des injections intra-veineuses de chloral; par M. J. Linhart. Réussite complète et approbation de la méthode du docteur Oré.

— Lichens rapportés de l'île Campbell; par M. Filhol, déterminés par M. W. Nylander.

— Sur un hippopotame à six incisives inférieures trouvé fossile en Algérie; par M. A. Gaudry.

— Morphologie du système dentaire dans les races humaines et sa comparaison avec celle des singes; par M. Lambert.

— M. Mervoyer adresse une Note sur l'emploi, pour la destruction des insectes, des eaux de lavage obtenues dans l'épuration des huiles.

Séance du 10 juillet. — Théorèmes relatifs à des couples de segments rectilignes ayant un rapport constant; par M. Chasles.

— Philosophie et enseignement des mathématiques. Sur la réduction des démonstration à leur forme la plus simple et la plus directe; par M. de Saint-Venant.

— Note au sujet d'une communication de M. Sacc, intitulée : *De la panification aux États Unis et des propriétés du houblon comme ferment*; par M. L. Pasteur. — Dans une Note communiquée par M. Sacc, le 6 octobre dernier, et que nous avions l'intention de reproduire comme intéressante, mais qui n'était pas exacte, paraît-il, ce qui nous fait changer d'idée, ce trop ingénieux savant disait :

La panification par le houblon diffère de la panification au levain en ce que la fermentation de la farine est instantanée, ce qui dispense de la préparation longue, coûteuse et incertaine du levain : c'est une pratique qui me semble devoir être introduite sur une large échelle en Europe. Maintenant, comment agit la solution de houblon sur la farine? Absolument comme la levûre, mais avec une telle force que son action est

instantanée. Il y a donc dans les cônes de houblon un ferment alcoolique bien plus énergique que celui qui existe dans la levûre de bière. Ce ferment est soluble dans l'eau, et, particularité unique dans l'histoire des ferments, il résiste à l'action de l'eau bouillante.

M. Pasteur a voulu savoir à quoi s'en tenir sur ces révélations inattendues au sujet des propriétés de la décoction de houblon, et, contrairement aux assertions de M. Sacc, il a reconnu, avec l'aide de M. Chamberland et de la compétence de M. le directeur de la Boulangerie Scipion, que le houblon n'a aucune influence pour faire lever la pâte, et qu'on ne peut admettre qu'il renferme un ferment alcoolique soluble. La pâte lève par suite du développement d'organismes microscopiques; le houblon peut favoriser ou empêcher la production de certains d'entre eux; il donne surtout au pain un peu d'amertume qui peut plaire à certaines personnes et à laquelle on doit s'habituer facilement. Ce sont là probablement les raisons d'être de l'emploi de cette substance dans la panification aux États-Unis.

— De la théorie carpellaire d'après des amaryllidées (quatrième partie: *Narcissus*); par M. A. Trécul.

— Note au sujet de « l'Étude sur les ouragans de l'hémisphère austral, » de M. le commandant Bridet (3e édition, publiée par ordre du ministre de la marine et des colonies); par M. Faye.

— Nouvelles remarques sur la question du déplacement des raies spectrales dû au mouvement propre des astres; par le P. Secchi.

— Objections à la dernière communication de Hirn, sur le maximum de la pression répulsive possible des rayons solaires. Note de M. A. Ledieu.

— Examen des nouvelles méthodes proposées pour la recherche de la position du navire à la mer. Note de M. A Ledieu (suite).

— L'homme pliocène en Toscane. Mémoire de M. Capellini; présenté par M. Quatrefages.

— M. de Lesseps présente le rapport sommaire de M. E. Roudaire sur les résultats de sa mission dans l'isthme de Gabès et les chotts tunisiens. « L'académie, dit M. Lesseps, apprendra avec satisfaction que les travaux du capitaine Roudaire ont été couronnés d'un succès complet et que la conclusion qui en ressort est, suivant mon opinion, la possibilité de rétablir une mer intérieure de 25 à 40 mètres de profondeur, de 400 kilomètres de longueur de l'est à l'ouest, ayant son entrée au golfe de Gabès et recouvrant un espace de 1,600 kilomètres carrés. »

— M. Tisserand adresse son rapport définitif sur l'ensemble des observations effectuées par ses soins à l'Observatoire de Kompira-Yama, près de Nagasaki, au Japon, pendant sa mission pour le passage de Vénus, avec toutes les pièces à l'appui.

— L'Académie procède à l'élection d'un membre libre en remplacement de feu A. P. Séguier. Cette élection avait été tambourinée avant et après d'une manière inusitée dans tous les journaux. Voici le résultat qu'a donné le scrutin :

MM. Favé obtient	31	suffrages.
Damour	21	—
Lalanne	5	—
Lefort	1	—

M. Favé est nommé.

— Recherches expérimentales sur la polarisation rotatoire magnétique. Troisième partie; par M. Henri Becquerel.

— De la fermentation cellulosique du sucre de canne; par M. E. Durin, résumé. — 1° Le sucre de canne se dédouble en poids équivalents de cellulose et de lévulose, sous l'influence d'un ferment spécial; 2° le ferment qui détermine cette transformation a une nature diastasique.

— Sur le Phylloxera aérien. Lettre de M. P. Boiteau.

— M. Ch. Cros adresse une seconde Note concernant son procédé pour la reproduction des couleurs naturelles par la photographie. Cette Note est renvoyée à M. Edm. Becquerel, qui a étranglé la première.

— Sur le développement des fonctions elliptiques et de leurs puissances. Note de M. D. André; présentée par M. Hermite.

— Sur le problème du refroidissement des corps solides en ayant égard à la chaleur dégagée par la concentration; par M. Maurice Levy.

— Expériences de mesurage de vitesses faites à Roorke (Inde anglaise), par M. Allan Cunningham. Note de M. Bazin; présentée par M. de Saint-Venant.

— Sur la différence de potentiel que présentent, après la rupture du courant inducteur, les extrémités isolées d'une bobine ouverte d'induction. Note de M. Mouton.

— Sur les réactions du chlore sous l'influence du charbon poreux; par M. Melsens. — Dans la dernière séance de l'Académie, M. Damoiseau a adressé une Note ayant pour objet une nouvelle méthode de substitution du chlore dans les composés organiques. Cette méthode consiste, en définitive, à faire réagir le chlore sur les substances organiques, en présence du charbon poreux. — En lui laissant tout le mérite de ses intéressantes observations, me serait-il permis de rappeler à l'Académie qu'en 1872 (*Mémoires de l'Académie royale de Belgique*) et en 1873 (*Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 62) j'ai appelé l'attention des chimistes sur les réactions provoquées par la présence du charbon poreux, soit pour opérer *à froid et dans l'obscurité complète* la combinaison du chlore et de l'hydrogène, soit pour réaliser, dans ces conditions, la formation de l'acide chlorosulfurique de M. V. Regnault?

Les physiciens et les chimistes savent, d'ailleurs, que le charbon poreux m'a permis de réaliser, d'une manière facile et prompte, la liquéfaction de divers gaz, à la suite de leur condensation préalable dans les pores du charbon.

J'ai insisté d'une manière particulière sur cette action du charbon, que M. Chevreul a si bien classée parmi les actions dues à l'*affinité capillaire* et que j'ai montrée comme étant analogue, en ce qui concerne le chlore, à celle de la lumière et comme étant même souvent supérieure à celle-ci.

— Sur un nouveau glycol butylique (suite); par M. Milan-Nevolé.

— Explication de l'impressionnabilité des faces noires du radiomètre à l'aide de la théorie de l'émission, d'après J.-B. Biot. Note de M. W. de Fonvielle.

— Sur la cristallisation du sucre. Note de M. G. Flourens, présentée par M. Peligot. — Ce travail, qui était nécessaire, rectifie les anciennes tables de Dutrône sur les températures d'ébullition des dissolutions de sucre pur et la proportion du sucre qu'elles peuvent abandonner par le refroidissement. D'après M. G. Flourens, presque toutes les indications de Dutrône sont inexactes. Les nouvelles tables de l'auteur sont donc d'une grande importance.

— Des caractères anatomiques du sang dans les anémies. Deuxième note de M. G. Hayem. L'auteur promet une prochaine communication. Nous l'attendrons pour résumer le tout dans un article d'ensemble.

— Influence de la fatigue sur les variations de l'état électrique des muscles pendant le tétanos artificiel. Note de MM. Morat et Toussaint, présentée par M. Cl. Bernard.

— Sur un cas remarquable de réduction de l'acide nitrique et d'oxydation de l'acide acétique, avec production d'alcool, sous l'influence de certains microzymas; par J. Béchamp.

— Influence des forces physico-chimiques sur les phénomènes de fermentation; par M. H.-Ch. Bastian. — L'auteur soumet des faits nouveaux, suivant lui, qui lui paraissent démontrer, contrairement à la théorie des germes atmosphériques, que certains liquides organiques contiennent les substances complexes chimiques qui, sous des influences diverses, s'organisent, deviennent visibles, et finissent par former différentes espèces de bactéries.

L'auteur nous paraît arriver bien tard pour soutenir le bien-fondé de ses expériences, et l'on ne peut que le renvoyer à M. Pasteur qui en aura bientôt découvert le côté faible.

— Sur une nouvelle météorite tombée le 25 mars 1865, à Wisconsin (États-Unis), et dont le caractère est identique à celui de la météorite de Meno; par M. L. Smith.

— Faits pour servir à l'histoire des puits naturels; par M. St. Meunier.

— Notices minéralogiques; par M. F. Pisani. — Nouvelles analyses et déterminations très-bien faites des minéraux suivants : — *Amésite* de Chester (Massachusetts). — *Euchlorite*, même origine. — *Spessartine* jaune de Saint-Marcel. — *Bastite*. Les minéralogistes deviennent

rares, il faut donc honorer ceux qui survivent et ont la passion de cette science. — M. Pisani est de ce nombre, c'est un émule de M. Damour. Aussi aurions-nous aimé voir ce dernier savant occuper la place d'académicien libre qu'on a donnée à un général, et nommer ensuite M. Pisani, correspondant de l'Académie à la place de M. Damour. Mais qu'aurait dit ce brave père Chevreul si son général Favé fût resté sur le carreau?

PUBLICATIONS NOUVELLES

Librairie F. Savy, boulevard Saint-Germain, 77, à Paris.

Manuel pratique d'essais et de recherches chimiques appliquées aux arts et à l'industrie. — Guide pour l'essai et la détermination de la valeur des substances naturelles ou artificielles employées dans les arts et dans l'industrie, pour la recherche des altérations et des falsifications des substances alimentaires, etc.; par P. A. Bolley. — Quatrième édition revue et augmentée par le docteur Emile Kopp, professeur de chimie industrielle et directeur du laboratoire de chimie technologique à l'École polytechnique de Zurich, avec la collaboration de R. Gnelom, G. Wyss, J. Weinmann et H. Schmid, préparateurs au laboratoire de chimie technologique de l'École polytechnique de Zurich. — Deuxième édition française traduite par le docteur Gautier. — 1 vol. petit in-8° de 1104 pages; texte serré avec 126 figures dans le texte. — Prix : 12 francs.

Librairie J. Rothschild, 13, rue des Saints-Pères, à Paris.

Causeries scientifiques, découvertes et inventions, progrès de la science et de l'industrie, ouvrage orné de 50 vignettes; par Henri de Parville. — 1 vol. in-18 de 360 pages. — Prix 3 fr. 50 c. Quinzième année, 1875.

Librairie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris.

Cours de mécanique, à l'usage des Écoles d'arts et métiers et de l'enseignement spécial des lycées; par Pascal Dulos, professeur de mécanique à l'École d'arts et métiers d'Angers. — Première partie. — 1 vol. in-18. — Prix : 7 fr. 50 c.

Etudes sur la bière, ses maladies, causes qui les provoquent, procédé pour la rendre inaltérable, avec une théorie nouvelle de la fermentation; par M L. Pasteur, membre de l'Institut de France et de la Société de Londres, etc., etc. 1 volume in-8°, de 387 pages, avec 12 planches gravées et 85 figures dans le texte. — Prix : 20 francs.

Librairie Hachette et Comp., 79, boulevard Saint-Germain, à Paris.

Le Ciel; par M. Amédée Guillemin. Cette nouvelle édition, complétement refondue, se publie par livraisons. — L'ouvrage complet formera 55 livraisons à 50 centimes. Ce beau livre sera enrichi de 55 planches, dont 20 seront tirées en couleur, et de 300 gravures intercalées dans le texte.

Chaque livraison est de 16 pages d'impression. — 17 livraisons ont paru.

Annuaire de la pharmacie française et étrangère; par M. le docteur Ch. Méhu. — Première année de la nouvelle série qui continue l'*Annuaire pharmaceutique* fondé par Reveil. — Au bureau du *Moniteur scientifique*, auquel cet Annuaire sert de complément, rue de Buci, 12, Paris. — Prix : 2 fr. 50 c., par la poste.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

67521 Paris. — Typographie de Vve RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

417e Livraison. SEPTEMBRE Année 1876

SOMMAIRE

Pages.

Des rapports de la chimie avec la physiologie et la pathologie, considérés spécialement au point de vue du cerveau; par M. Ch. T. Kingzett..... 867

La chimie du diabète miellé; par le même..... 880

Le poivre et ses principales falsifications; par M. Ed. Landrin..... 883

Essai des huiles commerciales. Aréomètre thermique à indications concordantes; par M. A. Pinchon..... 891

Sur l'action antifermentescible de l'acide salicylique. Troisième Mémoire; par M. Neubauer..... 893

Indications chimiques relatives aux applications de l'acide salicylique; par M. H. Kolbe..... 902

Emploi de l'acide salicylique contre la fermentation des sirops; par M. H. Lajoux, pharmacien..... 909

Les derniers progrès de l'industrie chimique (suite des *Rapports d'Hofmann*)..... 909

Aluminium et ses composés (suite); par M. Rud. Biedermann..... 909

Comptes-rendus des travaux étrangers; par M. Reverdin..... 941

Sur une méthode facile pour la préparation des hydrocarbures condensés; par M. Walson Smith. — Action de l'acide nitreux sur l'acétanilide; par M. Otto Fischer. — Sur les acides anthraflaviques et isoanthraflaviques; par MM. E. Schunk et H. Rœmer. — Sur les produits d'addition de l'aldéhyde; par M. Robert Schiff. — — Même sujet. — Sur le noir d'aniline; par M. R. Nietzki. — Sur la constitution de la naphtaline; par M. F. Wreden..... 941

Académie des sciences..... 952

SÉANCE DU 17 JUILLET. — Sur la fermentation des fruits et sur la diffusion des germes des levûres alcooliques; par M. L. Pasteur. — Note au sujet de la communication faite par M. Durin; par M. L. Pasteur. — Sur l'altération de l'urine, à propos d'une communication du docteur Bastian. — Sur la génération intracellulaire du ferment alcoolique; par M. L. Fremy. — Élection de M. Schutzenberger, comme professeur de chimie au collége de France. — Sur une roche d'origine végétale; par MM. Bureau

Pages.

et Poisson. — Sur la transformation du saccharose en sucre réducteur, pendant les opérations du raffinage; par M. Aimé-Girard. — Résultats obtenus à Cognac avec les sulfocarbonates de sodium et de baryum; par M. Mouillefert. — Inauguration de la statue d'Élie de Beaumont. — Les densités de vapeur; par MM. Troost et P. Hautefeuille. — L'iode réactif de l'amidon mis en défaut devant les matières albuminoïdes; par M. Ed. Puchot. — De la rhodéine, réaction nouvelle de l'aniline; par E. Jacquemin. — Sur l'existence, en Espagne, d'un gisement de minerai de nickel, analogue à ceux de la Nouvelle-Calédonie; par M. Meissonnier. — Sur la ladrerie du bœuf par le ténia inerme de l'homme; par MM. E. Masse et P. Pourquier. — Sur les microzymas vésicaux, comme cause de la fermentation ammoniacale de l'urine; par A. Béchamp. — Du fer météorique; par M. E. Yung, etc., etc..... 952

Séance du 24 juillet. — Le général Favé est enrégimenté dans les académiciens libres. — Mort de M. Ehrenberg et courte Notice sur ce célèbre naturaliste. — Production des efflures électriques; par M. A. Boillot. — Une nouvelle réclamation de M. Maumené. — Sur le radiomètre; par M. A. Gaiffe. — Décomposition des bicarbonates alcalins, humides ou secs, sous l'influence de la chaleur et du vide; par Arm. Gautier. — Sur la théorie physiologique de la fermentation et sur l'origine des zymases; par M. A. Béchamp. — De l'âge géologique de quelques filons métalliques et en particulier des filons de mercure; par M. Virlet d'Aoust. — De la cure antiseptique des plaies et d'un nouveau moyen de pansement par le sulfite de soude; par le docteur Minich, chirurgien de l'hôpital de Venise, etc., etc..... 957

Séance du 31 juillet. — Sur la maladie dite *diarrhée de Cochinchine;* par le docteur Normand. — Sur la foudre globulaire; par G. Planté. — Sur la dissociation de la vapeur de calomel; par H. Debray. — Sur de nouveaux sels de bismuth et leur emploi à la recherche de la potasse; par M. A. Carnot. — D'une cause de l'altération spontanée de l'acide cyanhydrique; par M. J. Girard. — Sur l'emploi industriel du vanadium dans la fabrication du noir d'aniline; par G. Witz. — Sur la fabrication de la dynamite; par A. Sobrero. — Sur la fermentation des fruits plongés dans l'acide carbonique; par MM. Joubert et Chamberland. Pas d'accord avec M. Fremy. — Nouvelle Note de M. Durin. — Sur les microzymas de l'orge germée, etc., et sur toute la famille des za, ze, zi, zo, zases de M. Béchamp. — M. Saac écrit que c'est un farceur de boulanger américain qui lui a donné sa recette du pain sans levain. — M. Bastian répond à M. Pasteur et M. Tyndall écrit à l'Académie contre la génération spontanée. 960

Séance du 7 août. — Critique expérimentale sur la glycémie (suite); par M. C. Bernard. — M. P. Thenard signale un fait d'*affinité capillaire*. — Réponse de M. Pasteur au docteur Bastian. — M. Monnier adresse un procédé pour préparer les mèches à briquet non vénéneuses. — Sur la tache phylloxérée de Mancey. — Dosage de l'acide carbonique; par M. Houzeau. — Nouveau procédé de recherche qualitative et de dosage de la potasse. — Différents pouvoirs rotatoires du sucre de canne; par M. Calderon. — Emploi du chlorure de calcium dans l'arrosage des chaussées, et, par contre, revendication de l'idée de M. Houzeau..... 964

Étude historique et chimique pour servir à l'histoire de la fabrication du rouge turc ou d'Andrinople (suite); par M. T. Chateau. 965

Un aperçu du titrage et de l'essai des sels de soude. — Épreuve de la soude brute; par M. A. Favre..... 970

Publications nouvelles..... 973

Le Soleil; par le Père A. Secchi..... 973

Association française pour l'avancement des sciences..... 976

DES RAPPORTS DE LA CHIMIE AVEC LA PHYSIOLOGIE ET LA PATHOLOGIE

CONSIDÉRÉS

SPÉCIALEMENT AU POINT DE VUE DU CERVEAU (1)

Par M. CHARLES T. KINGZETT,
Membre des Sociétés chimiques de Londres et de Berlin.

Je me propose, dans cette lecture, de vous dire quelques mots sur une étude à laquelle j'ai consacré, dans ma carrière professionnelle, plusieurs années de ma vie; et, bien que le sujet n'admette pas une démonstration appuyée sur de brillantes expériences, il porte en lui-même un très-grand intérêt. Il est surtout important en ce qu'il touche à des matières qui concernent le bonheur, la santé et même l'existence de tous les individus, et son étude exige peut-être plus que toute autre un esprit perspicace et exercé. Aussi pendant que je ferai tous mes efforts pour rendre mon sujet aussi attrayant que possible, je vous prie de m'accorder votre plus vive attention.

L'histoire de la chimie montre que cette science s'est développée premièrement par l'accumulation de faits isolés; secondement, par la découverte d'influences déterminées et de certaines relations entre ces faits; troisièmement, par la déduction de lois générales tirées d'une série d'observations plus étendue que celle d'où naissent les lois spéciales. De telle sorte qu'il est éventuellement possible de prédire, d'après des conditions données, les états consécutifs de certaines formes de la matière.

En supposant que les phénomènes de la vie, végétale ou animale, soient entre eux dans certains rapports, comme ceux de la matière inanimée ou inorganiqne, et qu'ils soient conséquemment déterminés par des causes spécifiques, il est évident qu'on ne peut connaître leur mode de développement que par l'étude de ces causes. Cette recherche constitue le problème le plus important à résoudre en physiologie, car c'est par cette voie qu'on arrivera à découvrir la dépendance mutuelle qui existe entre les phénomènes vitaux. Et c'est ici qu'il faut avoir recours à la chimie, car l'anatomie seule est insuffisante et même secondaire.

La force vitale est de la même classe que la force chimique, d'autant plus qu'elle n'agit que lorsque les particules sont en contact où à une distance infiniment petite les unes des autres. L'homme vit par les métamorphoses des tissus animaux. Et que doit-on entendre par cette expression? Elle signifie que la vie n'est possible que par le fait de certains changements de la matière qui s'accomplissent nécessairement dans le corps. Et qu'est-ce que la chimie, si ce n'est l'étude des changemets de la matière?

Les immenses progrès qu'a faits la physiologie en ces derniers temps sont dus en grande partie à l'influence exercée par les découvertes et les écrits de Justus Liebig. Il fut un des premiers à démontrer le caractère non scientifique des méthodes de recherches employées par la plupart des physiologistes de son temps, et, plus que tout autre peut-être, fit comprendre aux chercheurs l'importance de remonter des effets aux causes. C'est ainsi qu'il montra (2) combien il est erroné d'attribuer les effets du système nerveux à une force nerveuse, ou d'appeler *astringent* un corps qui exerce une action réfrigérante sur le système. Il démontra que ces idées n'avaient pas plus de valeur que les vieilles notions de Lemery, suivant lesquelles les particules d'un acide avaient la forme de harpons barbus, tandis que celles des alcalis étaient poreuses comme une éponge. Les procédés de la nature organique sont des procédés chimiques et ne peuvent être découverts que par des méthodes chimiques, aidées par une interprétation logique des faits. Même Liebig, dans la préface de son ouvrage que nous venons de citer, reconnaît combien il est redevable à l'étude du *Système de logique* de Mill, et déclare, en outre, qu'il n'a d'autre mérite que d'avoir appliqué et développé, un peu

(1) Lecture faite à l'Association chimique de Liverpool.
(2) *Chimie animale* de Liebig, 3e édition.

plus qu'on ne l'avait fait, les principes de recherche qui avaient été posés par cet éminent philosophe.

On voit donc que les rapports de la chimie à la physiologie sont clairs et parfaitement déterminés, et qu'on peut les définir comme étant la recherche de ces operations chimiques qui s'effectuent continuellement dans l'économie humaine, et dont le parfait aecomplissement assure seul la santé de l'homme.

Il est donc évident que la chimie doit ici commencer par étudier la constitution des divers tissus, des organes et des sucs du corps; car, sans cette connaissance, il serait aussi impossible de connaître les opérations auxquelles participent tous ces éléments qu'il le serait d'exprimer en langage intelligible l'action de l'acide hydrochlorique sur la craie, si l'on n'avait préalablement appris la composition de ces substances. Ces connaissances une fois acquises, nous pouvons mettre en lumière et fixer les *types chimiques normaux*.

De même, l'investigation des procédés pathologiques doit venir après la détermination des types chimiques de santé, car on entend par pathologie la doctrine des causes et la nature de la maladie, — idée qui implique que les procédés vitaux ordinaires ou chimiques de la vie sont déviés du cours normal qu'ils poursuivent à l'état de santé. La méthode de recherche est donc la même, et l'on peut en considérer les résultats comme étant la mesure des *déviations morbides* des types ordinaires.

On voit d'après ces observations combien il me serait impossible, dans le court espace d'une heure, de passer en revue tous les rapports de la chimie à la physiologie et à la pathologie, et j'ai pensé qu'il valait mieux ne traiter que de ceux qui regardent l'organe le plus important de nos corps, — le cerveau.

Pour cela, je m'occuperai surtout des recherches publiées récemment par le docteur Thudichum, qui montrent des preuves très-remarquables de succès (1). J'ai été principalement guidé dans le choix de mon sujet par la considération que je suis parfaitement au courant de ces travaux, ayant été associé comme aide professionnel dans les travaux mêmes du docteur Thudichum. L'objet de ces recherches était de découvrir la constitution chimique du cerveau, afin qu'il nous fût possible à l'avenir de guider ou de corriger les procédés normaux au moyen desquels le cerveau accomplit ses fonctions à l'état de santé. Et, avant d'aller plus loin, je vous prie de réfléchir un instant à la grandeur et à l'énorme difficulté de cette tâche, et je vous demande de ne pas vous attendre à des connaissances supérieures à celles qui revêtent la forme de résultats. « On a la conviction d'avoir si bien exploré le sujet tout entier que les vérités fondamentales n'ont pu échapper à l'observation, » et que ce qui reste à faire est essentiellement chose de détails qui, pour si vastes qu'ils puissent être encore dans leur ensemble, ne seront nullement capables de modifier les traits principaux qui résultent de cette investigation (2). Quant à ceux qui désireraient étudier le sujet avec de plus amples détails, je les renverrai au travail du docteur Thudichum, publié dans le *Blue Book*, où j'ai moi-même puisé.

Pour cette vaste recherche, on a dû recourir à des cervelles de bœuf, sans compter celles de sujets humains, normales et saines, sur lesquelles je puis constater que l'examen a porté. La cervelle d'un bœuf pèse en moyenne 356 grammes, et l'on en a employé près de 2000 dans les expériences en question.

Je dois d'abord vous décrire la manière dont on a procédé pour obtenir de ces cervelles les principes sur lesquels j'ai l'intention de vous parler. On commença par leur enlever soigneusement avec des pinces l'arachnoïde et la pie-mère qui les enveloppent, puis on les débarrassa du sang liquide et en caillots en les plongeant un instant dans de l'eau, dont on put se défaire ensuite au moyen d'alcool concentré à 85 degrés pour 100. Cette opération, qui fut répétée plusieurs fois, déshydrate la matière cérébrale, et a pour conséquence de fournir une solution aqueuse qui, lorsqu'on lui a enlevé son albumine, etc., par l'ébullition et la concentration, se trouve contenir en partie les extraits aqueux du cerveau. Quand les cervelles ont été convenablement durcies de la façon que je viens de décrire, on les hache menu au moyen

(1) *Reports of the Medical officer of the Privy Council*, etc. Nouvelle série, n° 3, p. 8.
(2) *Rapport*, p. 200.

d'une machine, et l'on fait passer avec de l'alcool la pulpe en pâte qui en résulte à travers un fin tamis en crin.

Le produit se trouve alors convenablement préparé pour les opérations qui ont pour but d'extraire les principes chimiques. Le premier extrait qui fut fait, comme nous venons de le dire, avec de l'alcool à 85 degrés, et à la température de 50° centigrades, fut filtré à travers des linges. En répétant cette opération cinq ou six fois, il resta finalement un résidu albubineux insoluble qui forma, immédiatement après l'eau, la masse solide la plus considérable de l'organe. On réunit les extraits alcooliques qui, par le refroidissement, déposent un précipité blanc, cristallin et granuleux auquel on a donné le nom de *matière blanche*. Après que les extraits furent séparés de cette matière blanche par filtration, on les concentra par distillation, et ces liquides concentrés, qu'on laissa refroidir, déposèrent une masse visqueuse semi-solide que nous désignerons sous le nom de *matière butyreuse*. On en sépara la liqueur-mère en filtrant à travers un linge, et, après avoir débarrassé celle-ci de son alcool par distillation, on la fit évaporer pour la concentrer dans des assiettes découvertes. Pendant cette opération, il se forma de petites masses et des gouttes huileuses; mais, en se refroidissant, elles devinrent floconneuses et presque solides, ce qui permit de les séparer par filtration. Ce dépôt, que nous avons appelé les *derniers huileux* et qui se compose en grande partie comme la matière butyreuse, sera examiné lorsque nous traiterons de celle-ci. Le liquide filtré, restant après séparation de ces susdits *derniers huileux*, fut concentré jusqu'à consistance de sirop clair, et constitue les extraits aqueux de la matière cérébrale; ce sont eux qui contiennent en solution les sels, ainsi que les principes extractifs, immédiatement solubles.

On connaît plusieurs méthodes pour extraire de la matière blanche et de la matière butyreuse les principes qui les composent, mais il me paraît préférable de n'en décrire qu'une seule, celle qui est la plus facile et la plus praticable. Or, comme la matière blanche et la matière butyreuse sont de composition identique et ne diffèrent entre elles que par les quantités relatives de leurs divers constituants, le même procédé se trouve être applicable à la fois aux deux substances.

La matière blanche consiste surtout en corps qui appartiennent aux groupes cérébrines, cholestérine, képhalines, myélines et lécithines; il en est de même pour la matière butyreuse, qui ne diffère de la matière blanche que parce qu'elle contient moins de corps cérébrineux.

Pour isoler ces divers principes, on fait subir à la matière blanche et à la matière butyreuse un traitement par l'éther, et l'on obtient une solution colorée en rouge, qui jouit d'une forte fluorescence. Cette extraction laisse aussi pour résidu la masse des cérébrines sous forme d'un tout blanc comme neige, qui peut être ensuite décomposé par un traitement convenable en ses divers éléments de composition.

Les extraits d'éther contiennent de la képhaline, à laquelle est due la fluorescence, de la cholestérine, de la lécithine et de la myéline. On les concentre, et ils déposent par le refroidissement une partie de la cholestérine en plaques blanches, nacrées et cristallines que l'on sépare de la solution par filtration. On traite ensuite le liquide restant avec 1 volume égal d'alcool absolu, et l'on obtient un précipité de képhaline en masse visqueuse d'un brun rougeâtre. On peut purifier cette képhaline en la faisant redissoudre dans l'éther et en la précipitant de nouveau par l'alcool; mais, pour l'obtenir parfaitement pure, il faut lui faire subir un traitement spécial, qui consiste à la faire dissoudre dans l'eau, à la reprécipiter de cette solution au moyen de l'acide chlorhydrique, etc.

Le temps ne me permet que d'esquisser à grands traits les diverses opérations qui sont indispensables pour obtenir les divers principes de la matière cérébrale en un état un peu brut. Pour tous les procédés à employer pour purifier absolument toutes ces substances, je dois vous renvoyer à la publication du docteur Thudichum.

La liqueur-mère d'où l'on a précipité la képhaline est débarrassée par distillation de son éther en excès, et fournit par le refroidissement un autre dépôt de cholestérine que l'on sépare par filtration. Le résidu filtré est alors complétement précipité par une solution alcoolique de chlorure de cadmium, et donne un dépôt formé des composés de képhaline, lécithine et myéline, avec du chlorure de cadmium et une liqueur-mère qui, concentrée jusqu'à siccité, produit encore une grande masse de cholestérine.

Je constaterai tout d'abord qu'il est facile de purifier cette cholestérine en la faisant recristalliser dans l'alcool, mais il est quelquefois nécessaire, dans cette opération, d'ajouter de la potasse, pour débarrasser la substance de certains corps de nature graisseuse, et du charbon, pour lui enlever certaines matières colorantes.

Le précipité de chlorure cadmique ci-dessus décrit est décomposé en ses parties constituantes de la manière suivante : il est d'abord traité par l'éther, qui dissout les composés de képhaline, mais laisse la myéline et le sel appelé *lécithine* sous forme d'une masse blanche pulvérulente. On ne peut isoler les principes immédiats de ces produits que par des procédés longs et fastidieux dont je n'ai pas le temps de vous entretenir, mais dont vous pourrez lire la description dans le travail déjà cité.

Outre les substances que je viens de vous nommer comme existant dans le cerveau, et que l'on obtient de la matière blanche, de la matière butyreuse et des susdites *dernières huiles*, on trouve aussi certaines matières liquides neutres dont l'histoire n'est pas encore parfaitement connue.

Dans l'extraction de la matière blanche par l'éther, j'ai constaté qu'il restait une masse pulvérulente, d'un blanc de neige, composée de cérébrines, contenant aussi de la myéline.

Les myélines diffèrent des cérébrines en ce qu'elles sont phosphorées, et exigent des méthodes spéciales pour être séparées de ces dernières. Les cérébrines consistent au moins en trois corps, savoir : cérébrine proprement dite, phrénosine et kérasine. Ces corps peuvent être respectivement isolés par précipitation fractionnelle d'une solution d'alcool bouillante que l'on fait refroidir, et encore par l'application d'autres procédés très-compliqués.

Nous avons encore à parler des extraits aqueux de la matière cérébrale; ils contiennent de l'hypoxanthine, de la kréatine, de l'acide lactique et peut-être d'autres acides extractifs, des phosphates, des sulfates et des chlorures des métaux potassium et sodium. Quand la matière cérébrale provient du bœuf, on y constate la présence de l'inosite, appelée aussi *sucre musculaire*.

Outre ces matières, on trouve invariablement dans le cerveau : du calcium, du magnésium, du fer, du cuivre, du manganèse, etc...

Je viens de vous esquisser brièvement la manière d'isoler de la matière cérébrale les divers principes qu'elle contient, mais je vous prie de croire que je ne vous ai décrit qu'une forme d'un seul procédé, et je vous ai épargné toutes les étapes du pénible voyage de recherches que nous avons entrepris pour isoler pratiquement des éléments bruts de la matière cérébrale ses principes absolument immédiats.

Tous mes efforts, jusqu'à présent, ont eu pour but de vous amener à comprendre qu'on a isolé de cette merveilleuse substance, le cerveau, les différents corps que j'ai rangés ici en tableau.

Tableau montrant les constituants du cerveau.

Groupe des principes sulfurés.

Albumine	$C^{72}H^{112}Az^{18}SO^{22}$

Groupe des principes phosphorés; sous-groupe des képhalines.

Képhaline	$C^{42}H^{79}AzPhO^{13}$
Képhaloïdine	$C^{42}H^{79}AzPhO^{13}$
Oxyképhaline	$C^{42}H^{79}AzPhO^{14}$
Peroxyképhaline	$C^{42}H^{79}AzPhO^{15}$
Amido-képhaline	$C^{42}H^{80}AzPhO^{13}$

donnant des composés avec $PtCL^4$, $CdCl^2$, Pb ; acides, bases et sels.

Sous-groupe des myélines.

Myéline	$C^{40}H^{85}AzPhO^{8}$
Oxymyéline	$C^{40}H^{75}AzPhO^{10}$
Amido-myéline	$C^{40}H^{82}AzPhO^{10}$

composés comme avec la képhaline.

Sous-groupe des lécithines.

Lécithine..... $C^{42}H^{83}AzPhO^{9}$

composés comme avec la képhaline.

Groupe des principes azotés.

Cérébrine.....	$C^{34}H^{63}Az^{2}O^{8}$
Stéaroconote.....	$C^{34}H^{63}Az^{2}O^{8}$
Phrénosine.....	$C^{24}H^{47}AzO^{3}$
Kérasine.....	$C^{46}H^{91}AzO^{9}$
Acides extractifs et sécréteurs.	
Acide urique et congénères.	
Acides nouveaux.	
Alcaloïdes extractifs (plusieurs nouveaux).	
Urée et amido-acides.	

Groupe des principes oxygénés.

Cholestérine.....	$C^{26}H^{44}O$
Inosite.....	$C^{6}H^{12}O^{6}$
Acide lactique, etc.	
Graisses et acides gras.	

Groupe des principes inorganiques.

$H^{2}SO^{4}$; HCL; $Ph^{2}O^{5}$; CO^{2}; $H^{2}O$; K; Aza; AzH^{3}; Ca; Mg; Cu; Fe; Mn.

Occupons-nous maintenant d'indiquer d'une manière succincte les caractères des corps qu composent cette liste formidable.

Les matières albumineuses du cerveau ne diffèrent pas spécifiquement des matières semblables provenant des autres parties du corps, et se montrent solubles surtout dans l'eau. Les képhalines sont toutes solubles dans l'éther, se colorent en rouge et possèdent une grande affinité pour l'oxygène; elles offrent à un degré surprenant le pouvoir de se combiner qu'explique parfaitement leur constitution. Elles contiennent leur phosphore sous forme d'acide glycéro-phosphorique qu'elles cèdent avec de la neurine lorqu'on les fait bouillir avec de la baryte, etc. La première formule de ce groupe, savoir : la képhaline $C^{42}H^{79}AzPhO^{13}$, a été spécialement étudiée avec beaucoup de soin, si bien, en vérité, que son individualité est aussi peu contestable que celle de chacun de nous. Cette substance offre un grand intérêt; elle constitue l'un des premiers corps qui aient été découverts dans la matière cérébrale par le docteur Thudichum.

Les myélines sont blanches et ne s'oxydent pas à l'air; on ne doit pas les confondre avec la lécithine, qui, sous la forme décrite par Strecker (comme provenant des œufs), n'a aucun rapport avec les myélines. Elles se combinent avec le plomb, et l'on peut en dégager les principes à l'état pur en traitant ces composés plombeux par l'hydrogène sulfuré dans de l'alcool bouillant. Il suffit de laisser refroidir la solution pour que les éléments de la myéline s'y déposent sous des formes facilement reconnaissables au microscope.

Dans cette leçon, le nom de *lécithine* a été plusieurs fois employé pour désigner un certain corps qui existe dans la matière cérébrale et qu'on peut en retirer. Il a été surtout obtenu en combinaison avec le chlorure de platine à l'état d'hydrochlorate, mais ce sel se montre si instable qu'il défie jusqu'à un certain point les tentatives qu'on a faites pour élucider sa nature. On a réussi cependant à prouver qu'il possède des caractères qui diffèrent sous certains rapports de ceux de la lécithine décrite par Strecker et Gobley, quoiqu'il paraisse donner des produits semblables de décomposition. Ma conviction personnelle est que la lécithine de Strecker n'existe pas dans la matière cérébrale; et, dans tous les cas, on peut affirmer qu'il faudra beaucoup de travail dans cette direction pour arriver à la connaissance définitive de ce qui concerne cette merveilleuse substance.

La cérébrine, la stéaroconote, la phrénosine et la kérasine sont des substances parfaitement caractérisées et qui ont été étudiées à fond. Les deux premières sont isomériques; la

stéaroconote se forme de la cérébrine; il suffit de chauffer cette dernière en excès dans de l'alcool et assez rapidement pour que celui-ci n'ait pas le temps de la dissoudre; la substance fond et devient insoluble dans l'alcool. Toutefois, en chauffant la stéaroconote avec de la benzine, elle se dissout rapidement (tandis que la cérébrine est absolument insoluble dans la benzine à froid) et fournit, en précipitant par l'alcool, la cérébrine originaire.

La cérébrine paraît être la forme di-amidatée d'un acide gras, tandis que la phrénosine semble en constituer la forme mono-amidatée. La kérasine a un caractère microscopique très-facile à reconnaître, et affecte une forme qui ne permet pas de la confondre avec toute autre substance. Ces quatre corps se distinguent spécialement par leur solubilité dans l'alcool bouillant, et par la couleur pourpre qu'ils donnent en présence de l'acide sulfurique et du sucre, réaction analogue à celle de Pettenkofer pour la bile.

L'inosite est une sorte de sucre; nous n'avons pu réussir à trouver cette substance dans la cervelle humaine, bien qu'elle existe dans celle du bœuf.

Je ne vous parlerai pas des autres corps que je vous ai cités comme existant dans la matière cérébrale; j'insisterai seulement sur la présence du cuivre et du manganèse, parce que j'ai appris que certains la mettaient en doute. Le meilleur moyen de combattre ce doute est de vous dire que nous avons opéré sur plusieurs milliers de cervelles de bœuf et sur un très-grand nombre de cervelles d'homme, et que nous n'avons jamais manqué d'y trouver ces métaux quand nous avons bien voulu les y chercher avec soin. Pour le cuivre, nous l'avons réduit à l'état métallique d'une dissolution au moyen du courant électrique, et je mets devant vos yeux une solution de ce genre (faite avec une cervelle et demie d'homme), dans laquelle nous allons vous démontrer la présence du métal.

Du reste, l'existence du cuivre dans le cerveau n'est pas, après tout, fort extraordinaire, car tout le monde sait que Church a trouvé ce métal dans la matière colorante des ailes de certains oiseaux. Récemment Bergeron et l'Hôte (1) ont publié des expériences qui ont démontré, disent-ils, la présnce du cuivre dans les reins et les foies de quatorze corps humains; mais ces expériences de Bergeron et l'Hôte n'étaient pas même nécessaires, car elles ne sont qu'une répétition confirmative de celles qui ont été faites il y a plusieurs années par Odling et Dupré. Ces chimistes ont publié, *sur l'exisience du cuivre dans les tissus organiques*, un très-intéressant Mémoire, dans lequel ils décrivent toute une série d'expériences faites comparativement, en 1856 et 1857, sur de grandes quantités de matières. Ces observateurs renvoient aussi aux écrits parus avant eux sur ce sujet, ce qui semblerait indiquer que, déjà vers la fin du dernier siècle, la présence du cuivre dans les tissus organiques avait attiré l'attention des Margraff, Gahn et Vauquelin (2).

Odling et Dupré ont découvert le cuivre dans le pain, la farine de blé, le froment, la paille, le foie, les reins, le sang, la viande, les œufs, le fromage, etc., et en ont, dans plusieurs cas, déterminé la quantité par de sûres méthodes. Nous empruntons à des tableaux publiés par ces éminents chimistes les déterminations suivantes : 6925 grains (3) de foie humain ont fourni 0.013 grain d'oxyde de cuivre, tandis que 6681 grains de foie de mouton n'ont donné que 0.281 grain du même métal; 1830 grains de rein humain ont fourni 0.015 grain d'oxyde de cuivre, alors que le muscle et le sang humain n'en donnaient pas de trace. En résumé, ils concluent que « les tissus, particulièrement ceux du foie et des reins, renferment ordinairement du cuivre en très-notable quantité, » et que « le sang n'en contient que de très-faibles traces. » En même temps, ils s'expriment de la manière suivante : « Nous ne pouvons pas affirmer pour l'instant que le cuivre est un constituant nécessaire et invariable des organismes vivants. » Nous ne sommes pas en mesure d'en dire plus aujourd'hui : aussi laisserons-nous le sujet pour retourner à notre thème principal.

Il est une propriété commune à la plupart des principes dérivés de la matière cérébrale; elle est surtout frappante dans la képhaline et mérite quelques instants de considération. La

(1) *Comptes-rendus*, t. XXX, p. 268.

(2) Et de Sarzeau, un des bons élèves de Vauquelin, qui, nous l'espérons, est toujours vivant et auprès de M. Malagutti, à Rennes; Mercadieu et moi nous aimerions le savoir. Dr Q.

(3) Le grain vaut 0gr.06477.

képhaline, chauffée avec de l'eau, gonfle et forme une émulsion qui finit par devenir à l'état de solution trouble incomplète, c'est-à-dire que cette substance se dissout d'une certaine manière et dans une certaine mesure, malgré les filtrages répétés qu'on peut lui faire subir. Elle ne se dialyse pas, cependant, et est donc pratiquement un colloïde.

D'un autre côté, les corps désignés dans le *groupe azoté* qui comprend la cérébrine, la phrénosine et la kérasine, se comportent un peu différemment envers l'eau dans laquelle ils se gonflent en formant des masses gélatineuses sans se dissoudre plus tard. Ainsi, quelques grammes de cérébrine gonfleront au point de prendre un volume cent fois plus grand que le volume primitif. Voici un peu de cérébrine dans de l'eau : j'active l'opération au moyen de la chaleur, et vous voyez que la substance gonfle comme de l'amidon et devient une masse solide.

Nous voici donc amenés à traiter des affinités de ces corps, et, comme je baserai sur elles quelques remarques que j'aurai à faire touchant les fonctions vitales de la matière nerveuse, je vous demanderai la permission de bien considérer leur nature.

Les principes phosphorés dont nous avons parlé sont doués de caractères acides, alcalins et alcaloïdaux. Dans les vases qui sont placés devant vous se trouve une faible solution aqueuse (1 pour 100) de képhaline ; j'ajouterai de l'acide hydrochlorique dans le premier vase, du sulfate de cuivre dans le second, de l'arsénite de soude dans le troisième et du chlorure de platine dans le quatrième. Il s'est produit, ainsi que vous l'avez facilement observé, un précipité dans chaque cas. Cependant l'eau peut empêcher ces combinaisons, de sorte que, si l'on plaçait ces précipités dans l'eau sur un dialyseur, les combinés respectifs se sépareraient aussitôt, en laissant au fond de la képhaline pure.

Bien que la képhaline ait pour l'eau une si forte affinité, elle en montre une bien plus énergique pour les oxydes métalliques, tels que le plomb, le manganèse, le cuivre et le fer, qui ne peuvent être dissociés que par des acides minéraux. Je ne puis mieux faire que de vous citer deux paragraphes du résumé que Thudichum a donné de ses recherches (1) : « Nous sommes donc en présence d'une variété d'affinités telles qu'on n'en rencontre pas de pareille dans aucune classe de composés chimiques connus jusqu'à ce jour dans la nature ; et, l'exercice de ces affinités étant grandement influencé par la masse des réactifs et celle de l'eau qui peut être introduite, les successions alternatives d'affinités peuvent produire un nombre tout à fait incalculable d'états pour les matières phosphorées, et par conséquent pour la matière cérébrale. Ce pouvoir de répondre à toutes les influences chimiques, qualitatives et quantitatives, nous le désignerons sous le nom d'état de *labile equilibrium* ; il correspond, dans le domaine chimique, aux propriétés remarquables que montre la matière nerveuse au point de vue de ses fonctions vitales.

« Il suit aussi de là que la matière nerveuse, caractérisée seulement par les corps phosphorés, doit obéir à toute influence chimique externe, même la plus faible, qui peut arriver jusqu'à elle par la voie du sang. Elle saisira les métaux, les acides, alcalis et alcaloïdes que lui apportent le sang ; elle peut ne retenir que les oxydes quand le sérum se trouve de nouveau délivré de composés ; un sérum aqueux lavera le cerveau ; un sérum plus aqueux le fera gonfler et le déplacera mécaniquement dans ses limites physiologiques naturelles ; un sérum encore plus aqueux rendra la matière cérébrale hydropique et produira sur elle toutes les conditions de pression mécanique. Toutes ces manières d'être sont les conséquences nécessaires des affinités des substances phosphorées ; et si l'on connaissait bien celles-ci, on pourrait prédire les phénomènes, même ceux que l'on ne connaît pas complétement et qu'on n'a pu jusqu'à ce jour expliquer. Ainsi, le fungus cérébral, la poussée continue de la matière cérébrale à travers des ouvertures du cerveau produites par des blessures mécaniques, peuvent, en certains cas, trouver une explication physique dans la simple hydratation excessive des principes phosphorés (et azotés) qui produisent une pression générale intercrânienne. »

D'après ce que je viens de vous lire, vous devez vous attendre, dans les cas d'empoison-

(1) Voir p. 199 du *Blue Book*.

nement par l'arsenic ou le mercure, à trouver ces substances dans la matière nerveuse après le décès qu'elles ont causé, et les faits confirment la vérité de ces observations. En effet, tout récemment D. Scolosuboff (1) a publié des expériences dans lesquelles il a administré des doses d'arsénite de soude à des chiens, des lapins et des grenouilles, qui ont montré que le poison se concentre principalement dans la substance nerveuse, et qu'il se loge en plus petites quantités dans les muscles, le foie et la moelle.

Ces expériences, venant à la suite des recherches de Thudichum, ne font que confirmer autant que possible la constatation du savant docteur, à savoir : « que la matière nerveuse doit s'emparer des acides, sels, alcalis et alcaloïdes qui sont apportés par le sang. »

Les phénomènes de l'assimilation de l'arsenic avaient donc été prédits, et D. Scolosuboff n'a fait que prouver par ses expériences la réalité de la prédiction.

« Ces quelques exemples, » pour citer encore les paroles de Thudichum, « montrent que la connaissance de l'état chimico-statique du cerveau conduit presque nécessairement et très-aisément à celle de son état dynamique, et celui-ci, à son tour, fournira des données qui serviront aux conclusions physiologiques et pathologiques. Mais on ne doit user de ces arguments déductifs qu'avec parcimonie et prudence jusqu'à ce que l'on connaisse complétement et avec certitude l'état statique. L'histoire de la chimie biologique, pendant les trente dernières années, nous apprend qu'en poussant trop loin les déductions d'après des données incomplètes, on s'expose à de déplorables erreurs. »

Tout en appréciant avec raison la vérité de ces paroles, qu'il nous soit permis de briser les entraves qui nous emprisonnent dans notre ignorance et de déployer, dans un but scientifique, les ailes de notre imagination. Cela nous permettra de plonger nos regards dans une sphère encore inexplorée, d'où nous emporterons au moins une idée plus étendue des lois de la nature, si nous n'en revenons chargés de vérités d'or.

Liebig a clairement démontré combien la petite quantité d'ingrédients salins que la plante brûlée laisse sous forme de cendre était absolument nécessaire à son développement, et il est actuellement admis comme une vérité absolue que ces ingrédients, pour si minime que soit la proportion pour 100 de chacun d'eux, sont individuellement aussi essentiels à la santé de la plante vivante que les quantités plus considérables d'éléments plus lourds. Qui donc peut dire que les minimes quantités d'ingrédients organiques du cerveau ne sont pas également nécessaires au parfait développement et aux fonctions successives de cet organe, et qu'ils ne s'y rencontrent que par accident? Toutes les probabilités sont en faveur de l'affirmative, car il suffit de considérer que ces matières salines se trouvent en combinaison avec quelques-uns des principes du cerveau, et que, à moins d'employer des méthodes spéciales pour débarrasser la cérébrine, la néphrosine, la képhaline, etc., de ces matières, on les rencontre invariablement, pour tant de fois que vous recristallisiez de l'alcool les deux premiers principes, ou que vous dissolviez l'autre dans l'éther, et que vous les précipitiez de nouveau par l'alcool.

Il est peut-être moins probable que la petite proportion de cuivre obtenue dans le cerveau remplisse quelque fonction utile, et il est par conséquent possible que ce corps ne s'y trouve que par accident.

D'autre part, dans certains cas de ramollissement du cerveau, le docteur Thudichum a observé la présence d'acides gras et glycéro-phosphoriques à l'état libre. Comme ces matières ne se rencontrent jamais dans le cerveau dans les conditions normales et qu'elles contituent les produits de la décomposition de quelques-uns de ses principes phosphorés, nous sommes conduits forcément à penser que le ramollissement du cerveau peut être expliqué chimiquement comme étant un état dans lequel un ou plusieurs principes phosphorés ont pris la composition de noyaux voisins.

Je vous ferai observer toutefois que tout ce que je viens de vous dire n'est qu'une opinion dont la vérité semble être corroborée, comme vous l'avez vu, par certaines circonstances, mais qu'il ne faut pas admettre aveuglément, parce qu'elle peut être absolument fausse. En

(1) *Bulletin de la Société chimique*, (2), t. XXIV, p. 124, et *Journal of the Chemical Society*, série 2e, t. XIV, p. 92.

somme, c'est une idée qui n'a rien de contraire à la science, et, par conséquent, une hypothèse raisonnable.

Portons de nouveau notre attention sur le cerveau considéré dans son ensemble, en n'oubliant pas que la matière nerveuse se compose de principes homogènes, « arrangés de façon à ne laisser voir aucun caractère d'individualité comme éléments chimiques; » et, pour mieux faire comprendre ma pensée, permettez-moi de vous citer encore un passage de la publication du docteur Thudichum (1). Le savant docteur s'exprime ainsi : « Le fait qui frappe tout d'abord le chercheur, c'est que la matière nerveuse contient de l'eau en abondance. La présence de cette eau et la façon particulière qu'elle a d'être contenue donnent lieu à une mobilité de particules élémentaires dans certaines limites de mouvement. Il en résulte aussi une pénétrabilité par diffusion liquide et l'exclusion de la porosité et de ses effets capillaires, conditions par lesquelles sont assurées une nutrition rapide par diffusion dans un sens et la prompte élimination des produits cristallisables épuisés de la vie. Conséquemment le cerveau dans son ensemble se compose essentiellement d'une matière colloïde, et peut être comparé à un septum colloïde, ayant d'un côté le sang artériel et le liquide cérébro-spinal des ventricules, et de l'autre le liquide arachnoïdien et le sang veineux. Il suit de là que la grande quantité d'eau qui existe dans le cerveau n'y est pas pour ainsi dire mécaniquement comme elle est dans une éponge, mais s'y trouve combinée chimiquement à l'état d'eau d'hydratation colloïde ou mieux d'eau de colloïdation. »

Encore une fois, laissons notre imagination scientifique déployer ses ailes. Le docteur Thudichum nous a montré que la nutrition et les fonctions du cerveau, en état de santé, dépendent de sa constitution, dans laquelle la présence de l'eau est le caractère le plus important, et je vous ai signalé que la matière cérébrale, lorsqu'elle est placée après la vie dans l'alcool bouillant, perd son eau, la mobilité de ses particules, et devient plus ferme et plus solide. Ce genre de transformation est-il possible pendant la vie?

Est-il possible que, dans les cas de *delirium tremens*, il y ait eu assez d'alcool consommé pour que, par sa diffusion à travers le cerveau sous forme de sang, cet alcool ait enlevé à la matière nerveuse son caractère de mobilité, et, par suite, son pouvoir d'assimilation nutritive et d'élimination des produits résultant de son fonctionnement vital? Ce sont là des questions que les recherches futures peuvent sans doute résoudre d'une manière négative, mais elles forment les bases d'opinions qui naissent presque malgré nous dans notre esprit, et constituent encore une hypothèse raisonnable.

Voici une autre idée qui va vous paraître, au premier abord, beaucoup moins probable que la précédente. Nous avons vu que les principes dont se compose la matière cérébrale sont *en masse* (à l'exception de la trame albumineuse) solubles dans l'alcool bouillant, bien qu'individuellement ils ne le soient pas tous dans les mêmes conditions. Eh bien! je me suis posé cette question : Un homme peut-il consommer assez d'alcool sous forme de stimulants et en retenir assez dans son sang sans être oxydé pour que cet alcool dissolve des traces de son cerveau? Pour si horrible que cette idée puisse paraître, elle l'est encore moins que la maladie connue sous le nom de *delirium tremens*. J'ai préparé une dissolution étendue d'alcool et j'y ai mis des morceaux de cervelle de bœuf à la température du sang, à savoir : 37.78° centigrades. La digestion s'effectue depuis quelques heures à cette température, et je vais filtrer le tout. Vous observerez que le filtré, en se refroidissant, précipite un dépôt blanc de matière qui a été dissoute par l'alcool, phénomène qui semblerait indiquer ici quelque vérité dans la phrase de Shakespeare : « Oh! faut-il que des hommes mettent un ennemi dans leur bouche qui leur dérobe le cerveau! » Quant aux expériences que j'ai établies pour déterminer l'action dans le cerveau de grandes quantités d'eau et de petites quantités d'alcool, je me contenterai de vous dire qu'elles sont en bonne voie. Je préfère ne publier des conclusions, encore à l'état de formation dans mon esprit, que lorsque je pourrai les baser sur des preuves expérimentales beaucoup plus complètes. Quand ce moment sera venu, je ferai connaître la démonstration *in extenso*

(1) *Blue Book*, p. 19.

Laissant pour l'instant le sujet du cerveau, je désire ici reconnaître ce que je dois au docteur Thudichum, dont l'obligeance me permet de placer devant vos yeux quelques rares spécimens de principes chimiques tirés de divers organes physiologiques.

Je consacrerai quelques instants bien courts à vous montrer, concernant d'autres fonctions vitales, les relations de la chimie avec la physiologie et la pathologie. Je choisirai le sujet le plus connu, c'est-à-dire celui qui a trait aux fonctions du sang, ainsi qu'à son aération et aux procédés chimiques de la digestion.

La fonction incontestable du sang est de distribuer la nourriture dans toutes les parties du corps et d'en éliminer les produits de la vie. La constitution du sang est excessivement complexe, et peut varier suivant la nature des aliments consommés et suivant d'autres causes dans de certaines limites; mais, quelle que soit cette constitution, on trouve invariablement dans le sang, à l'état de santé, ces petites formations connues sous le nom de *globules sanguins*. La composition de ces corpuscules dépend de la nature du sérum dans lequel ils agissent, et elle est très-compliquée. L'élément le plus remarquable est un corps qui a reçu le nom d'*hématocrystalline* et qui donne aux globules leur couleur rouge. Ce corps renferme toujours $^4/_5$ pour 100 de fer, et son analyse donne la formule $C^{600}H^{960}Az^{154}FeS^3O^{177}$, avec un poids atomique (le plus considérable qui ait été assigné à un élément) de 13.280. Cette formule peut ne pas être absolument exacte, mais, quant au chiffre extrêmement élevé du poids atomique, on ne saurait le mettre en doute à cause de la fonction complexe que le principe remplit dans le corps et à cause de sa constitution probable. Cette constitution ne peut être apprise que par *chimolyse*, c'est-à-dire par la méthode qui consiste à diviser un corps par des moyens convenables en ses éléments immédiats, et ceux-ci en leurs dérivés les plus ultimes. Laissant de côté les autres substances qui existent dans les globules, concentrons notre attention sur cette hématocrystalline, qui est littéralement cristalline et appartient au système rhomboédrique (1). Une solution de ce corps dans l'eau, suffisamment étendue, montre, lorsqu'on l'examine au spectroscope, deux bandes d'absorption, et « comme le sang de tous les vertébrés, obtenu de vaisseaux sanguins pendant la vie, offre les mêmes bandes, on en peut conclure que l'hématocrystalline existe de toute pièce dans ces vaisseaux et qu'elle n'est pas formée par des procédés de cristallisation. » (Thudichum.) Or, Stokes a fait voir, il y a plusieurs années, que ces deux bandes étaient caractéristiques du sang artériel, car le sang veineux ne montre qu'une seule bande; or, l'on prouve que ces propriétés appartiennent à l'hématocrystalline, car si on lui enlève son oxygène, le spectre ne fournit plus que la bande d'absorption du sang veineux, et si on l'agite ensuite avec cet oxygène, on lui rend sa double bande spectrale. Armés de ces données, essayons de suivre le jeu de ces propriétés de l'hématocrystalline des globules sanguins dans les fonctions vitales, et particulièrement dans celle de la respiration. Personne ne peut mettre en doute que ces globules sanguins ne soient les agents qui charrient l'oxygène. Celui-ci n'est pas dans le sang comme l'acide carbonique dans l'eau de seltz, c'est-à-dire en dissolution, mais il y existe à l'état de combinaison. En combinaison avec quoi? Nous avons vu quelle affinité l'hématocrystalline a pour l'oxygène, et il est rationnel de supposer que ces corps se combinent sans grande intimité, et que c'est sous cette forme de combinaison que l'oxygène est transporté par le sang en circulation dans toutes les parties, même les plus extrêmes du corps humain, où il est fourni aux tissus. Ceux-ci, à leur tour, renvoient au sang de l'acide carbonique, de l'eau, de l'urée et d'autres substances qui sont les produits de leur métamorphose. Maintenant cet acide carbonique dont nous venons de parler est en grande partie dissous dans le sang, d'une façon analogue, mais non entièrement semblable à celle dont il l'est dans l'eau de seltz, car « il est combiné, pour la majeure partie, avec des bases alcalines et particulièrement avec du sodium. » (Thudichum.) Or, Thudichum suppose que l'hématocrystalline, lorsque le sang veineux atteint les petites cellules respiratoires, est partiellement oxydé en un acide auquel il donne le nom d'*acide hématique*. Celui-ci, passant dans le sérum au moment de l'arrivée des globules dans les cellules respiratoires, décompose les carbonates dans le sang, et met en liberté l'acide carbonique qui s'échappe avec la vapeur d'eau à travers le tissu pulmonaire

(1) Voir la *Chimie physiologique* de Thudichum, p. 27.

dans les passages respiratoires. Nous reprendrons ce sujet lorsque nous viendrons à parler de certains procédés inductifs de raisonnement qu'a développés J. Stuart Mill.

Considérons en passant certains changements que l'on remarque dans cette opération de la digestion qui s'effectue principalement par l'action des acides hydrochlorique et lactique, acides qui sembleraient être formés par la décomposition du chlorure et du lactate de sodium dans les glandes de l'estomac en acides libres et en soude caustique. Mais, comme nous n'avons jamais rencontré de soude caustique dans l'économie animale, l'explication ci-dessus peut paraître, au premier abord, dénuée de fondement. Elle est cependant facile à comprendre, si l'on s'en rapporte à l'ingénieuse théorie du docteur Thudichum (1). Il suppose que la soude, avant d'entrer dans le sang et de se répandre avec lui dans toutes les parties du corps, doit accomplir l'importante fonction « de protéger l'estomac contre l'action corrosive de ses propres sécrétions. » Dans de certaines conditions anormales, cette action corrosive a lieu et donne naissance à l'ulcère gastrique et à d'autres accidents pathologiques. Dans le sang, la soude caustique ne tarde pas à passer à l'état de carbonate, et l'on peut prouver la présence du sodium dans la bile en y ajoutant, par exemple, de l'acide hydrochlorique. A la fin de l'expérience, on trouvera du chorure de sodium qu'on n'y voyait pas auparavant, parce que le sodium était en combinaison avec les acides biliaires, taurocholique et glykocholique ($C^{6}H^{45}AzO^{72}S$, et $C^{26}H^{45}AzO^{6}$).

A propos du phénomène que nous sommes en train de considérer, permettez-moi de vous lire un passage écrit par Mill en 1855 (2), lorsqu'il appréciait les recherches faites par Graham pour prouver « que les gaz ont une forte tendance à pénétrer les espaces enfermés par des membranes, nonobstant la présence d'autres gaz dans ces espaces. » Mill dit à ce sujet (3) : « L'échange de l'oxygène et de l'acide carbonique dans les poumons, loin d'être empêché, est plutôt favorisé par l'intervention des membranes des poumons et les parois des vaisseaux sanguins entre le sang et l'air. Il est cependant nécessaire qu'il y ait dans le sang une substance qui puisse immédiatement se combiner avec l'oxygène de l'air, autrement cet oxygène, au lieu de passer dans le sang, s'infiltrerait dans tout l'organisme. Il faut aussi que l'acide carbonique qui se forme dans les vaisseaux capillaires trouve dans le sang une substance qui se combine avec lui, car autrement il abandonnerait le corps en tous les points au lieu de se dégager à travers les poumons. »

Or, bien que la respiration doive être considérée comme une sécrétion, vous n'en remarquerez pas moins avec moi combien sont vraies ces prédictions de Mill. L'oxygène de l'air se combine avec l'hématocrystalline du sang, et l'acide carbonique développé dans le système se combine (jusqu'à un certain point) avec la soude qui se trouve aussi dans le sang. Liebig, toutefois, contesta la présence des carbonates dans le sang, se fondant sur quelques analyses qu'il avait faites des cendres du sang; mais, selon toutes probabilités, le phosphore que nous savons maintenant exister dans le sang sous les deux formes de phosphates et de phosphore en combinaison organique, avait déterminé, dans les expériences de Liebig, la subtitution et l'expulsion consécutive de l'acide carbonique.

« Le physiologiste J.-B. Wilbrand a représenté, avec beaucoup de vérité, la maladie comme étant la lutte entre le procédé chimique et le procédé organique de la vie. Le procédé chimique est victorieux dans la mort (4), » mais il fait aussi de terribles ravages pendant la vie. En effet, il n'est peut-être pas d'exemple qui prouve mieux combien les procédés chimiques de l'état de santé peuvent dévier, dans la maladie, de leur cours normal que le cas pathologique connu sous le nom de *ataxie locomotrice*. Dans cette maladie, le sens de pression est entièrement ou partiellement anéanti, et vous avez eu, sans doute, l'occasion d'observer de ces cas dans lesquels les patients avancent pas à pas, et se traînent avec une démarche lourde qui semble indiquer qu'ils ne sont pas du tout certains que leurs pieds touchent le

(1) Voir sa *Chimie physiologique*, p. 16, et la *Revue de chirurgie et de médecine anglaise et étrangère*, octobre 1861. — Voir aussi les recherches de Pavy dans les *Philosophical Transactions*, 1863.

(2) *Système de logique*, 4e édition, 1856.

(3) P. 523, vol. Ier.

(4) Thudichum, *Cantor lectures* (*Journal of the Society of Arts*, p. 127, vol. XXIV).

sol. Et telle est, en effet, la vérité, quoiqu'ils soient encore sensibles à la douleur, au froid et à la chaleur. Eh bien! dans cette maladie, la moelle épinière subit ce qu'on appelle la *dégénérescence*, c'est-à-dire qu'il s'opère dans la substance de la moelle un procédé chimique d'où résulte la production d'un corps, encore imparfaitement connu, mais tout à fait anormal, et qui consiste en une matière semblable à la cellulose et aux corpuscules de l'amidon. Quelle est la nature de ce corps, et comment s'est-il formé? Ce sont là des problèmes que la chimie doit résoudre et qui ne pourront être résolus que lorsqu'on aura le pouvoir de faire une analyse quantitative de la matière nerveuse. Le jour où cela sera possible n'est peut-être pas aussi éloigné que vous le pensez, car je vous ai dit que nous sommes déjà fort avant dans cette voie particulière de recherches, et les vérités qui sont encore aujourd'hui des idées à l'état de nébuleuses se développeront et deviendront de brillantes constellations. Dans le fait, nous nous trouvons mentalement dans la condition d'un individu qui, après avoir été quelque temps aveugle, perçoit un faible rayon de lumière et « voit les hommes comme des arbres qui marchent. » Quand nous pourrons répondre aux questions que j'ai posées, nous arriverons à la possibilité de guider ou de corriger ces procédés qui constituent la *dégénérescence amyloïde*, soit d'une manière préventive, soit par une méthode curative; mais jusqu'alors il n'y faut pas songer, à moins de tomber sur un moyen par un pur hasard.

Je suis heureux de pouvoir vous citer les paroles pleines d'autorité de M. John Simon, l'éminent médecin en chef du conseil privé, sur la nécessité d'acquérir une connaissance de la chimie du cerveau. Dans son rapport, que j'ai déjà cité, il écrit : « Un fait capital, spécialement dans le typhus, qui peut avoir une relation intime avec l'issue fatale de la maladie, est celui qui repose sur l'action du système nerveux, et il est évident qu'il sera impossible d'apprécier justement, au point de vue chimique, cette action morbide, tant que l'étude chimique du cerveau n'aura pas fait de plus grands progrès. »

Je vous ai donc esquissé la chimie du cerveau, ainsi que certains rapports de cette chimie avec la physiologie et la pathologie de cet organe, et, dans cette étude, je vous ai fait voyager sur un chemin de nature à offenser vos nerfs; mais vous me pardonnerez ce désagrément passager en songeant que toutes mes considérations ont eu pour objet de vous mettre en position de guider et de corriger ces mêmes nerfs.

Les hommes, en général, songent peu à tout ce qu'ils doivent à la science chimique, et surtout à ces chimistes qui consacrent leur existence à la recherche de la vérité. Quelles admirables substances que le chloroforme et le chloral, et quelle reconnaissance ne devons-nous pas éprouver pour l'éminent auteur de ces découvertes, l'illustre Liebig!

Nous avons presque tous évité la douleur par l'application de l'une de ces substances, ou connu les jouissances du sommeil par l'usage de l'autre, et cependant combien ignorent le nom de celui qui les a découvertes, les procédés par lesquels on les obtient, se souciant encore moins de savoir comment s'opère leur action bienfaisante. Ces influences sont incontestablement le résultat de réactions sur le cerveau et sur la matière nerveuse; mais, quant à connaître ces réactions, nous en sommes aussi loin peut-être que de la solution du problème le plus ardu de la science, mais nous le saurons plus tard.

Cependant la science lutte courageusement pour obtenir quelque aperçu de ces profondes questions, et c'est peut-être le vrai moment de signaler en peu de mots les récentes recherches de MM. J.-G. M'Kendrick et Dewar sur l'action physiologique de certaines bases appartenant aux séries dites *chinoline* et *pyridine*. Ces observateurs ont administré, en injections sous-cutanées, ces bases qui sont dérivées de la quinine et de corps alliés par distillation avec la potasse. Or, MM. M'Kendrick et Dewar ont trouvé que l'action de ces bases, qui consistent en carbone, hydrogène et azote, suivant certaines proportions atomiques, se porte entièrement sur les diverses parties de la matière nerveuse et de la matière cérébrale. Bien plus, ils ont observé quelques faits frappants qui semblent indiquer que l'intensité et la nature de l'action dépendent, dans chaque cas, de la composition chimique et de la constitution de ces bases. Je ne vous citerai ici qu'une seule des conclusions qu'ils ont déduites de

(1) Voir *Proceedings Royal Society*, t. XXIII, p. 297.

leurs observations (1); la voici : « En comparant l'action de ces bases telles que C^9H^7Az (chinoline) avec $C^9H^{13}Az$ (parvoline), ou $C^8H^{11}Az$ (collidine) avec $C^8H^{15}Az$ (conine tirée de la ciguë), ou $C^{10}H^{10}Az^2$ (dipyridine) avec $C^{10}H^{14}Az$ (nicotine du tabac), on a constaté que, mise à part la différence dans leur structure chimique, l'activité physiologique de ces substances est plus considérable dans celles de ces bases qui contiennent la plus grande quantité d'oxygène. » Cette conclusion est simplement un énoncé de faits observés, exprimé d'une autre manière; il faudra beaucoup de travail avant que de pouvoir l'expliquer et l'ériger en loi précise. Ce travail doit avoir pour objet de constater avec certitude ce que devient la substance injectée sous la peau, et comment elle agit sur les centres de l'organisation cérébrale. Songez donc qu'une quantité infiniment petite de l'une de ces bases (pour un lapin) suffit pour causer la mort, et vous comprendrez facilement la difficulté qu'il y a de suivre la trace de la substance à travers le système, quoiqu'on sache qu'elle doit agir par la voie du sang. Les efforts humains n'ont pas encore été plus loin, et, dans ces cas particuliers, si les effets ont été bien observés, les causes sont restées presque entièrement ignorées.

Il n'est pas nécessaire d'insister plus longtemps sur l'importance de l'étude du cerveau en particulier, considérant « qu'il est le siége des forces essentielles à la production de ces phénomènes qui portent le nom d'*intelligence* et de *volonté* (Huxley); » considérant qu'il est la source de ces nerfs qui ont pour fonctions de nous faire jouir de l'usage de nos sens. Et si nous réfléchissons que le corps entier de l'homme est en quelque sorte subordonné à son cerveau et à ses nerfs, ne somme-nous pas tenus, nous les intéressés, de nous renseigner sur les recherches importantes, chimiques, physiologiques ou autres, qui se poursuivent relativement à ces matières? Prenons donc pour devise la maxime des vieux alchimistes, de ces hommes marchant dans l'erreur, mais souvent doués d'une grande énergie, qui disaient à leurs disciples : *Ora, lege, lege, lege, relege, labora et invenies!*

Il suffit de constater combien nous savons peu de la constitution des corps qui se trouvent dans le système humain, ainsi que des procédés par lesquels ces corps naissent des aliments et se transforment en produits ultimes après avoir opéré l'accomplissement des fonctions vitales, pour reconnaître combien il nous reste à apprendre. Nous sommes encore sur le seuil de la science; nombreux seront les penseurs et travailleurs qui se succéderont, nombreuses seront les générations qui passeront, avant que les procédés de la vie apparaissent complétement révélés; avant qu'on sache comment de quelques simples matières, passablement connues aujourd'hui et administrées comme nourriture, se construit l'homme avec sa belle et merveilleuse structure, avec ses facultés d'intelligence, de sentiment et d'action. Ce temps arrivera, les hommes de science n'en doutent nullement; demain, nous saurons davantage du soleil qui brille aujourd'hui.

Arrêtons-nous un instant et considérons la valeur des connaissances qui doivent se montrer si puissantes pour prévenir ou guérir ces maladies douloureuses et impitoyables pour l'espèce humaine. Toute découverte tend au bonheur de l'humanité; celle d'une nouvelle matière colorante donne naissance à une nouvelle industrie et place dans les mains de l'homme un moyen de satisfaire son goût qui augmente sa félicité. Ainsi, pour citer Bacon, « toutes ces observations ingénieuses, ces conclusions fondées, ces découvertes et ces inventions profitables » sont autant de sécurités pour la santé et le bien-être de l'homme.

Les procédés de la vie sont pour le moment enveloppés de telles ténèbres qu'il faut user de la plus grande circonspection pour exprimer ou accepter les observations qu'on pense avoir faites sur eux. Mais quand les preuves sont scientifiques comme dans les cas que nous avons considérés, et quand les idées exprimées expliquent bien les faits, ces preuves et ces idées ont droit à notre respect. Or, lorsque j'ai dit que les ténèbres sont répandues autour des phénomènes vitaux, il faut comprendre que ces ténèbres n'existent que parce que la science n'a pas suffisamment attaqué la nature dans ces directions.

La continuation de l'œuvre dissipera les doutes, détruira l'erreur et le mystère qui vont souvent jusqu'à la superstition, et leur substituera une explication rationnelle de la vie et des procédés chimiques qui l'entretiennent.

Il y aura toujours des hommes qui douteront des possibilités de la science, qui mettront en question les matières établies comme vraies, et qui suivront l'exemple même d'un Bacon

qui rejeta les doctrines de Galilée, et celui d'un Leibnitz qui repoussa dédaigneusement les principes philosophiques de Newton sur la gravitation. Mais, en dépit de tous, le soleil de la science chassera les nuages matiniers de l'ignorance et de l'erreur, il nous découvrira les lois de la nature dégagées de la poésie de l'esprit humain et des supertitions des églises.

LA CHIMIE DU DIABÈTE MIELLÉ

Par M. CHARLES-T. KINGZETT,
Membre des Sociétés royales de Londres et de Berlin.

L'auteur se propose, dans cet article, d'indiquer brièvement ce que l'on connaît sur la chimie de l'affection nommée *diabète miellé*, et de considérer les résultats récemment obtenus par Pavy dans ses recherches.

Dans un ouvrage sur le diabète miellé, publié par le docteur Rollo, en 1798, se trouve une masse d'informations très-précieuses sur cette maladie, ainsi que la description de plusieurs expériences faites sur l'urine, par M. Cruikshank. Ces expériences, bien que très-imparfaites sous certains rapports, constituent les premiers pas de l'œuvre qui a été poursuivie depuis par d'autres observateurs.

Rollo prétendait que cette maladie consistait « en une action morbide exagérée de l'estomac, avec sécrétion plus abondante du suc gastrique dont la qualité était altérée et qui produisait, par une décompositon de substances végétales ingérées comme aliment, de la matière sucrée qui ne subissait pas de transformation (1). »

Il soutint cette opinion contre le docteur Baillie et autres qui regardaient plutôt le diabète comme un état morbide des reins. Mais le docteur Rollo répondait que les reins, d'après leur structure, sont incapables de former du sucre, qu'ils fonctionnent simplement comme agents séparateurs, et que s'ils deviennent, en réalité, malades dans le diabète, c'est uniquement par sympathie et redoublement d'activité. C'est ainsi qu'il expliquait le fait, reconnu par lui, que le sérum contient moins de sucre que l'urine. Conformément à ces points de vue, il évitait tous les aliments formant du sucre dans le traitement de cette maladie, et recommandait des agents oxydants, tels que chlorate de potasse et acide nitrique, comme des corps qu'il supposait capables d'oxyder le sucre existant dans la circulation.

Plus tard, Bernard et Hensen découvrirent dans le foie une espèce de dextrine de la formule $C^6H^{10}O^5$, et conclurent que cette substance était produite par la décomposition de l'albumine qui s'opérait dans le sein de cet organe. Ces idées furent définitivement développées en une théorie appelée *la fonction glycogénique du foie*, fonction que l'on supposait consister d'abord en production de dextrine par le foie, puis en transformation de celle-ci en sucre qui, passant à son tour dans le sang par le chemin de la veine hépathique, aurait été oxydé dans la circulation en état de santé. On attribuait donc à une suspension du pouvoir oxydant la maladie du diabète miellé, dans laquelle le sucre est évacué en nature et sans modifications. Cette théorie de Bernard et Hensen, qui s'appuyait sur le fait que le foie mort est capable de convertir rapidement la matière glycogène en sucre, fut admise pendant plusieurs années par les physiologistes. Cependant, Pavy, l'un de ses grands admirateurs, fut le premier à la rejeter, comme erronée, parce qu'il n'admettait pas qu'il y eût formation de sucre dans le foie en état de santé. Mais comme on trouvait du sucre dans le sang hépathique, les expériences de Pavy furent critiquées, et Thudichum entre autres se fit fort de montrer que les résultats en étaient si variables qu'elles prouvaient aussi bien en faveur de la doctrine de Pavy qu'en faveur de celle de Bernard (2).

Avant d'examiner les recherches plus récentes de Pavy, qu'il me soit permis d'indiquer sommairement des expériences du docteur A. Dupré, qui furent publiées dans le *Practitionner*.

(1) Rollo, *Sur le Diabète miellé*, p. 387.
(2) Thudichum, *Chimie physiologique*, p. 8.

Ces expériences furent faites en vue de contrôler la théorie en vogue du diabète; elles consistaient à administrer des quantités connues de sucre de fruit (sous forme de miel) à un diabétique et à évaluer la quantité de sucre qui passait dans l'urine. On effectua les déterminations quantitatives par les moyens ordinaires de la chimie et de plus par les procédés optiques qui montrèrent que tout le sucre de fruit contenu dans le miel *administré* était oxydé dans le système.

M. Abernethy avait observé que le sucre (d'une qualité quelconque), pris en aliment, augmentait la quantité de celui qui s'évacuait en urine, mais à la condition, bien entendu, que l'alimentation contînt beaucoup de sucre, car nous avons vu que le sucre administristré ne dépassant pas une certaine dose est oxydé dans la circulation.

On peut presque conclure des expériences du docteur Dupré que la cause du diabète ne peut pas être expliquée par une suspension de pouvoir oxydant dans le sang. Mais le docteur Dupré alla plus loin et pensa que ses résultats permettaient de conclure « que le sucre trouvé dans l'urine n'existait pas déjà tout formé dans le sang, mais qu'il s'était produit dans le passage de l'urine à travers les reins. »

La première de ces conclusions est, je crois, confirmée par la propre observation de Bernard, qu'on peut développer un diabète artificiel (glycosurie de Pavy) dans les chiens et les lapins en irritant avec une aiguille le quatrième ventricule du cerveau, d'où résulte, après quelque temps, la formation du sucre dans le sang et dans l'urine.

La seconde conclusion trouverait quelque peu d'appui dans les observations de Lehmann et Dupré, que le tant pour 100 de sucre qu'on trouve dans le sang est excessivement faible, et ne dépasse pas généralement 0.04 pour 100, quantité qui ne soutient pas de comparaison avec celle qui est excrétée dans l'urine. D'autre part, il faut remarquer que cette conclusion, malgré quelque vraisemblance, est en contradiction avec tout ce qu'on sait sur les fonctions des reins. Toutefois, on a observé des cas où le sucre présent dans du sang diabétique excède les 0.04 pour 100 dont nous avons parlé, et le docteur Thudichum en cite un dans lequel il a trouvé dans le sang jusqu'à 2 pour 100 de sucre.

Nous n'avons considéré jusqu'ici la production du sucre que comme un facteur dans la maladie, tandis que Dupré a observé que l'administration du sucre en aliment occasionnait une diminution sensible dans la quantité de l'urée excrétée, ce qui avait été déjà constaté par F. Hopp (1). Cependant il existe d'autres preuves du trouble des actions chimiques, qui consisteraient dans la présence de l'acide lactique dans la salive et de l'acétone dans l'estomac et l'urine, etc. La présence de l'acétone dans l'urine vient d'être constatée de nouveau avec certitude, mais celle de la même substance dans l'estomac ne saurait être résolûment acceptée, parce que les réactifs dont on s'est servi pour la révéler s'appliquent aussi à la découverte de l'*alcool*.

Disposant de ces données, nous pouvons examiner les recherches les plus récentes de Pavy : SUR LA PRODUCTION DE LA GLYCOSURIE PAR L'ACTION DU SANG OXYGÉNÉ SUR LE FOIE (2), en posant simplement comme prémisses que l'auteur avait démontré dans une communication précédente que la lésion de certaines parties du système sympathique occasionne la présence du sucre dans l'urine.

Et d'abord Pavy condamne, en se basant sur l'expérience, l'hypothèse de Schiff, suivant laquelle la sortie du sucre du foie et la production consécutive de la glycosurie seraient occasionnées par le développement d'un ferment dans le sang affluant au foie, par suite de l'hyperémie agissant sur le système nerveux qui donne naissance au diabète définitif.

Pavy traite ensuite de l'influence du sang artériel sur le foie, et démontre que le sucre se développe dans la circulation. Dans trois expériences sur des chiens où l'on a injecté du sang artériel défibriné dans la veine mésentérique, on a réussi dans tous les cas à avoir dans l'urine une quantité de 10 à 15 grains de sucre par once de liquide. Après avoir montré que le sang *veineux* défibriné ne produit pas ces résultats, il explique la production de la glycosurie par influences sur le système nerveux, comme étant due à la paralysie des nerfs vaso-mo-

(1) *Arch. für path. Anat.*, t. X, p. 144 à 169.

(2) *Proceedings of the Royal Society*, t. XXIII, p. 539.

teurs qui affecte les vaisseaux des viscères chylopoétiques, au moyen desquels le sang atteint l'appareil porte sans avoir été désartérialisé.

Pour appuyer ses conclusions, il fait respirer de l'oxygène à des animaux, et constate que dans *plusieurs* expériences sur des chiens il obtenait de l'urine sucrée, tandis qu'il n'y en avait nullement dans d'autres. Dans le cas des grenouilles, de nombreuses expériences ont donné des résultats négatifs et quelques-unes des résultats distinctement affirmatifs. Il a aussi trouvé que la respiration artificielle avec l'*air* suffit pour occasionner la glycosurie, observation déjà faite, — comme du reste le signale Pavy, — par Tieffenbach.

Or, le docteur Richardson avait déjà avancé qu'un résultat semblable était produit par l'inhalation de l'oxyde de carbone, et Pavy trouve un effet parallèle dans l'usage de la fumée de vesse-de-loup, dont l'influence serait due à la présence de l'oxyde de carbone. Mais rien n'est plus incertain, car les effets physiologiques de l'oxyde de carbone pur diffèrent grandement, sous beaucoup de rapports, de ceux de la fumée de vesse-de-loup.

Après avoir ainsi montré que « le passage du sang oxygéné à travers le foie provoque la transformation en sucre de la substance amyloïde de cet organe, » Pavy s'occupe à chercher une explication, et déclare que, en ne considérant la formation du sucre que comme une partie du fait produit, il pense que le résultat est dû à l'action du sang oxydé agissant comme un ferment et non à l'influence directe de l'oxygène; remarquant, d'autre part, que l'acide carbonique se combine avec l'hématoglobuline (hématocrystalline), il raisonne par analogie, et arrive à conclure de même pour la manière dont ce sang produit la glycosurie.

Pavy a observé qu'une décoction de foie, ordinairement laiteuse à cause de la présence de la substance amyloïde, devient, sous les influences décrites, presque ou tout à fait claire, ce qui prouve que cette substance a disparu. Ce fait lui fournit la preuve, d'après les observations du docteur M. Foster, Bernard et de lui-même, que dans plusieurs formes vitales (entozoaires, larves de papillons, poumon solidifié des pneumoniques) la substance amyloïde s'accumule dans certaines structures animales qui partagent avec le foie le caractère d'avoir une provision limitée d'oxygène.

L'admiration que je professe hautement pour les savantes recherches de Pavy me fera pardonner les quelques critiques que je vais vous soumettre sur ses conclusions.

Pavy passe à juste titre pour avoir montré que la glycosurie temporaire peut être produite par un embarras dans la respiration. Or, à moins qu'il ne soit démontré que dans ce cas le sang arrive au foie dans une condition artérielle, ce résultat serait directement opposé aux expériences qu'il a faites tout récemment et en contradiction avec les conclusions qu'il en a tirées. De plus, l'explication que donne Pavy de la glycosurie est rendue, il me semble, un peu douteuse par le fait que l'acide carbonique agit comme l'oxygène; car si l'oxygène donne naissance à un ferment, l'acide carbonique doit en faire autant, et les deux substances ne peuvent être identiques; d'où il suit que la production de la glycosurie doit s'effectuer différemment dans chaque cas, et que les cas de diabète artificiel ne doivent pas ressembler à ceux de diabète naturel.

Les conclusions de Pavy pourraient encore être critiquées de la manière suivante : En admettant que la glycosurie est due à la transformation de la substance amyloïde en sucre par l'action d'un ferment existant dans le sang oxydé, si l'on vient à isoler ce corps dextriniforme (et cela peut se faire) et à le traiter avec du sang artériel hors du corps, il doit donner lieu à la formation de sucre. On peut en dire autant de l'oxyde de carbone. L'auteur espère se trouver bientôt en état de publier des expériences à ce sujet.

Ce qui paraît être très-certain, c'est que la glycosurie n'est pas le résultat de l'action directe de l'oxygène, car il serait alors fort difficile d'expliquer comment l'oxyde de carbone peut donner des résultats identiques. En outre, il n'est pas facile de comprendre comment un corps de la formule $C^6H^{10}O^5$ peut être converti en sucre $C^6H^{12}O^6$ par un fait d'oxydation. Une telle conversion ne pourrait s'opérer qu'en fixant 1 molécule d'eau, et il ne serait possible d'y arriver ni par l'action des ferments, ni par celle d'un acide ou d'un alcali. Pavy termine son dernier Mémoire par les mots suivants : « Je pense qu'un autre anneau a été ajouté à la chaîne des preuves contre la théorie glycogénique, que je n'ai jamais hésité à re-

garder comme insoutenable depuis la communication de mes premières recherches à la Société royale. »

Je crois que Pavy a parfaitement raison de parler ainsi, en tant qu'il ne considère que cette partie de la théorie glycogénique suivant laquelle, en état de santé, la substance amyloïde du foie est transformée en sucre et portée dans la circulation où elle est oxydée. Mais tant qu'on n'aura pas fourni des preuves pour détruire les critiques que nous avons soulevées sur les autres points, il sera difficile d'admettre l'explication de la glycosurie donnée par Pavy; et, quant à ses recherches touchant le diabète naturel, elles nous laissent dans notre ancienne situation, où nous n'avions « ni théorie plausible ni traitement rationnel du diabète. »

Je terminerai ces observations sur le sujet du diabète par quelques remarques générales.

Les maladies organiques qui affectent le cerveau et la moelle épinière, les lésions extérieures du cerveau et certaines influences sur le système nerveux sympathique précèdent souvent, on le sait, et amènent peut-être le diabète. Or, ces observations, jointes à ce que nous connaissons des fameuses expériences de Bernard et des habiles recherches de Pavy, sembleraient indiquer que le diabète est un facteur jouant un rôle dans les fonctions chimiques du sang, sous l'unique influence du système nerveux. Il devient donc excessivement important d'examiner, dans les cas de décès, le cerveau et les autres parties du système nerveux des sujets diabétiques.

En finissant, je ferai quelques remarques sur un traitement du diabète, recommandé et pratiqué par le docteur Day, de Geelong. Il applique le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) dans les cas de diabète, comme dans ceux de goutte et de rhumatisme, pensant que toutes ces maladies résultent d'une oxydation imparfaite du sang. Il prétend que ce traitement est efficace par l'effet de l'oxydation du sucre, bien qu'il le reconnaisse seulement propre à procurer quelque soulagement et à arrêter l'émission constante et successive de l'urine, sans avoir la propriété de déraciner les causes des maladies. Maintenant, je ne suis pas du tout en mesure de soutenir que le sucre ne peut pas être oxydé dans le sang par le peroxyde d'hydrogène, mais, le fait est certain, impossible dans l'urine; car, dans une expérience faite par l'auteur dans un échantillon d'urine d'un diabétique, la quantité de sucre, avant ou après le traitement poussé à l'excès, a été trouvée la même. Il y a cependant cette différence : c'est que, lorsque le sang est traité avec du peroxyde d'hydrogène, l'oxygène naissant est immédiatement mis en liberté, tandis qu'il n'en est pas de même avec l'urine. Quoi qu'il en soit, il est au moins évident que l'explication que donne le docteur Day des bons résultats inhérents à l'usage du peroxyde d'hydrogène, est erronée; car, en supposant un instant que le peroxyde d'hydrogène puisse oxyder le sucre existant dans le sang diabétique, la quantité qu'on administre de ce réactif ne peut être, dans aucun cas, raisonnablement équivalente à la proportion de sucre. . . . . .

. . . . . .

Dans l'article ci-dessus, l'auteur a parlé de diabète miellé comme si c'était une maladie parfaitement définie, qui se révèle toujours suivant un ordre fixe de choses. Mais il ne l'a fait que pour comparer plus facilement cette affection avec la *glycosurie*. La maladie naturelle paraît exister sous des formes nombreuses, et ces formes peuvent se rapporter ou non aux mêmes causes originelles.

LE POIVRE ET SES PRINCIPALES FALSIFICATIONS

Par M. Ed. Landrin.

Parmi les condiments les plus en usage dans l'alimentation, le poivre en grains et le poivre en poudre tiennent une des premières places par l'activité qu'ils communiquent aux fonctions digestives et par l'odeur aromatique qu'ils possèdent.

Depuis longtemps déjà, les chimistes ont signalé un certain nombre de matières étrangères

que l'on mêle à cette denrée et ont indiqué les procédés qui permettent de les dévoiler; mais, en présence des falsifications plus fréquentes du poivre, résultat produit par les droits nouveaux, qui, après la guerre de 1870, ont frappé cette denrée à son entrée en France et en ont presque doublé le prix, il nous a paru utile et intéressant d'étudier de nouveau ces falsifications et de donner ainsi aux chimistes qui s'occupent de ces questions, des documents précis fournis tant par l'examen des principales qualités de poivre que par celui des matières étrangères qui servent ordinairement à le sophistiquer. Ce sont ces résultats que je vais exposer, après avoir rappelé d'une façon sommaire l'origine du poivre, les principes immédiats qui y sont contenus et leurs propriétés les plus importantes.

I. — Origine du poivre, son analyse et les principes immédiats que l'on y rencontre

La plante qui fournit le poivre croît à l'est et à l'ouest des Indes, à Sumatra, à Java et dans les îles voisines; c'est un arbrisseau, une plante grimpante qui atteint la hauteur de 3 ou 4 mètres. Les graines ou grains de poivre se développent sur une plante terminale en spadice; d'abord vertes, elles deviennent successivement rouges et noires (1). Quand quelques-unes de ces baies commencent à rougir, on les cueille toutes et on les fait sécher au soleil, en ayant soin de séparer les pédoncules. En séchant, la partie succulente de chaque baie se contracte et se transforme en un péricarpe dur et ridé d'une façon régulière.

Lorsque les graines ont été cueillies dans de bonnes conditions, elles sèchent lentement et sont longues à prendre l'aspect ridé; si elles sont cueillies trop tôt, elles tombent facilement en poussière. En général, les meilleures variétés de poivre sont celles qui sont assez lourdes pour tomber au fond de l'eau; aussi, se base-t-on le plus souvent sur cette propriété pour distinguer dans le commerce les poivres en *poivres lourds*, *poivres légers* et *poivres demi-lourds*; tandis que les premiers sont très-recherchés, les poivres légers ont une bien moindre valeur.

On distingue en outre deux variétés de poivre, le poivre blanc et le poivre noir; toutes deux proviennent de la même plante, mais, tandis que le poivre noir proprement dit ne subit aucune préparation, le poivre blanc provient d'un poivre noir décortiqué, c'est-à-dire privé de son péricarpe par une macération prolongée. Toutes les sortes commerciales de poivre, sont généralement caractérisées par leur lieu de provenance ou par leur port de départ; c'est ainsi qu'on distingue parmi les poivres noirs les qualités de Penang, d'Alepy, de Tellichery, de Java, de Sumatra, etc.; quant aux poivres blancs, ils sont connus sous le nom de poivres blancs de Singapour.

Composition du poivre. — Les propriétés actives du poivre sont dues à la présence d'une résine âcre, d'une huile volatile et d'une substance cristallisée appelée pipérine. Un certain nombre d'analyses immédiates de ce composé ont été faites par différents chimistes tels que Pelletier, Lucas, Bonastre, etc. Toutes ces analyses présentent de grandes différences tant pour la nature des principes qui entrent dans la composition du poivre que pour les nombres qui représentent les proportions suivant lesquelles ces principes sont répartis. Nous donnerons comme exemple une analyse de Lucas :

Résine âcre (2)	16.60
Huile volatile	1.61
Extractif, gomme et sels	12.50
Amidon	18.50
Albumine	2.50
Cellulose	29.00
Eau et pertes	19.29

La résine du poivre est très-âcre, soluble dans l'alcool et l'éther, mais ne peut être con-

(1) Le même arbuste peut produire deux récoltes de poivre par an, si le cours des saisons est bien régulier.

(2) Il est probable que, dans cette analyse, Lucas comprenait sous le nom de résine âcre la pipérine soluble dans l'alcool; le chiffre 16.60 ne peut s'expliquer autrement.

fondue avec l'huile volatile qui a l'odeur et le goût du poivre. L'huile volatile a une densité de 0.9932; employée en parfumerie, on la prépare facilement en distillant du poivre en présence de l'eau; ce liquide entraîne toute l'essence que l'on condense dans un récipient florentin.

La pipérine est une substance cristallisable; ses cristaux apppartiennent au système rhombique avec faces inclinées; elle fond vers 100 degrés; elle est insoluble dans l'eau froide et légèrement soluble dans l'eau bouillante; elle se dissout dans l'alcool, dont elle est précipitée de ses dissolutions par l'eau; l'éther et l'acide acétique la dissolvent aussi, mais elle se dissout moins dans le premier de ces dissolvants que dans l'alcool.

Elle est inodore et douée d'une saveur brûlante, que l'on ressent vivement lorsqu'elle a séjourné quelques instants sur les muqueuses; aussi croyons-nous, contrairement à ce que l'on a dit jusqu'ici, que cette base joue un rôle important dans les propriétés actives du poivre. La pipérine donne une coloration rouge sang avec l'acide sulfurique concentré. L'acide chlorhydrique et l'acide nitrique la colorent d'abord en jaune verdâtre, puis en orange et finalement en rouge.

Les principes immédiats qui sont contenus dans le poivre étant connus, nous pouvons maintenant aborder l'étude de ses principaux caractères. Dans cette étude, nous ne nous préoccuperons pas des poivres en grain qui sont bien plus rarement falsifiés. Si toutefois on avait à redouter une fraude de ce genre, il serait facile de la dévoiler en faisant séjourner dans l'eau pendant quelque temps les grains de poivre, qui, sous l'influence du liquide, ne tarderaient pas à se désagréger.

II. — Examen microscopique et examen chimique des poivres purs. — comparaison des résultats obtenus

Examen microscopique. — Lorsqu'on examine (1) du poivre noir en poudre sous le microscope, on aperçoit des fragments de diverses couleurs; les uns, noirs, appartiennent à l'épiderme extérieur du poivre; les autres, rouges, appartiennent à l'écorce intérieure; enfin certains autres sont blancs et proviennent de la partie la plus interne de la semence, plus vulgairement connue sous le nom d'amande.

Parmi les fragments noirs ou bruns, on distingue surtout des cellules de forme allongée, pourvues d'une cavité centrale d'où partent des lignes irradiant vers la circonférence et qui sont probablement des canaux étroits. Quand on les regarde latéralement, elles paraissent deux fois plus longues que larges, et, vues perpendiculairement, elles paraissent le plus souvent ovales et seulement un peu plus longues que larges. Les fragments rouges constituent la partie plus interne des testas et, malgré la macération qu'on fait subir au poivre noir pour le transformer en poivre blanc, ils existent dans ce dernier, adhérents aux parties blanches constituant la partie centrale de la graine. Parmi ces fragments, on distingue un grand nombre de cellules qui contiennent des globules huileux (l'essence ou la résine) en très-grande abondance.

La poudre blanche est formée par les cellules de la graine, unies deux à deux, ou trois à trois, mais le plus souvent séparées et entières ou brisées en pièces. Parmi ces cellules, on distingue celles qui jaunissent au contact de l'eau au bout d'un certain temps et qui contiennent le principe propre du poivre, ou pipérine; quant aux autres cellules, elles contiennent des granules d'une extrême petitesse qui ne sont autre chose que l'amidon du poivre (2). Ces granules prennent isolément une légère teinte violette sous l'influence de l'eau iodée; teinte qui n'est pas très-stable; néanmoins la quantité de ces granules est si grande qu'en touchant

(1) Nous empruntons ces caractères à l'excellent traité de Hassall qui contient une description très-minutieuse et très-détaillée des diverses couches qui constituent le grain de poivre.

(2) L'amidon du poivre présente des particularités importantes. Des grains d'une extrême ténuité se transforment très-difficilement en sucre sous l'influence des acides; de plus, ses dissolutions ou empois, tout en bleuissant bien sous l'influence de l'iode, perdent en quelques heures leur coloration bleu violacé. Ce dernier caractère permet à un observateur un peu exercé de distinguer l'amidon du poivre de toutes les autres variétés d'amidon.

les cellules avec une solution d'iode, toute la masse devient bleu foncé; les cellules jaunes subissent la même action, mais plus lentement et à un degré moindre.

Nous ne saurions trop insister sur ces caractères qui sont très-nets et qu'il est toujours facile d'observer sur des échantillons purs et pulvérisés au laboratoire. On s'en rendra encore plus facilement compte en comparant ses observations personnelles aux dessins types de Hassall, qui montrent tous ces éléments divers nettement séparés.

Extrait alcoolique. — Lorsqu'on traite du poivre finement pulvérisé par de l'alcool, on dissout une partie des principes qui y sont contenus et notamment la pipérine et les résines. Quelques chimistes ont proposé, pour vérifier la pureté du poivre, de se baser sur ce caractère. Pour m'assurer de la valeur du procédé, j'ai pris 10 grammes de poivre le plus finement pulvérisé possible, je les ai mis dans une allonge ou appareil de déplacement et j'ai versé de l'alcool sur la matière jusqu'à épuisement complet. Je m'assure que l'opération est terminée en recueillant une petite quantité d'alcool et en voyant si le liquide abandonne encore, par l'évaporation, une portion d'extrait et en constatant de plus que le poivre épuisé et séché à l'étuve, ne possède plus ni goût, ni saveur. Le lavage terminé, les liquides sont recueillis dans une capsule et exposés au bain-marie; le résidu à consistance d'extrait est pesé jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids. En opérant ainsi, j'ai trouvé un certain nombre de résultats dont j'extrais les suivants, qui en représentent à peu près la moyenne, pour 100.

Poivre Tellichery n° 1.....	9.00
— n° 2.....	8.00
— n° 3.....	7.80
Poivre Sumatra n° 1.....	8.66
— n° 2.....	11.21
Poivre Java n° 1.....	10.40
— n° 2.....	9.20
Poivre blanc de Singapour.....	9.75

Les diverses variétés de poivre donnent donc des résultats très-différents, comme extrait alcoolique, et nous pensons qu'il est bien difficile de baser une méthode sur ces chiffres; nous le croyons d'autant plus qu'il est extrêmement difficile d'épuiser complétement le poivre et qu'un pareil résultat ne peut être atteint qu'au bout d'un temps très-long.

Au reste, si l'on consulte les différents chimistes qui ont étudié la question, on constate que les appréciations sont extrêmement différentes; tandis que certains d'entre eux prennent pour moyenne un chiffre très-fort, 16 à 17 pour 100, d'autres au contraire admettent un chiffre bien moins élevé. En résumé, la détermination de l'extrait alcoolique n'apporte qu'un bien faible renseignement pour dévoiler la falsification; et il ne peut, dans tous les cas, la dévoiler que si le poivre est grossièrement mélangé, et dans des proportions très-considérables. — Cette détermination devient tout à fait inutile lorsqu'on soupçonne que les poivres sont mélangés avec des tourteaux de graines oléagineuses, avec de la maniguette ou avec toute autre substance contenant un principe soluble dans l'alcool (1).

Détermination des cendres. — Les quantités de cendres laissées par le poivre, quand on l'incinère dans une capsule de platine chauffée au rouge sombre, présentent des variations moins grandes que celles que nous venons d'indiquer pour les extraits alcooliques, surtout lorsque les échantillons sont triés avec soin. La détermination du poids de ces cendres est donc intéressante surtout lorsqu'on la complète par l'analyse sommaire des cendres, c'est-à-dire par l'examen des parties insolubles dans l'eau et des parties insolubles dans l'acide chlorhydrique. Graham et Payen ont en effet montré, à propos du café, que les proportions de ces matières variaient avec la pureté du café lui-même et que le café pur ne devait contenir que des traces de silice. Il en est à peu près de même pour les belles variétés de poivre qui ne

(1) On ne doit pas oublier que le poivre en poudre conservé longtemps en magasin perd une partie de ses propriétés, et, par conséquent, une partie de ses principes. Ainsi un échantillon de poivre, donnant 9.15 pour 100 d'extrait alcoolique, ne donnait plus que 7.56 d'extrait au bout de trois mois.

contiennent que de très-faibles quantités de silice et qui, débarrassées complétement de leur écorce extérieure, n'en renferment plus que des parties inappréciables. En nous basant sur ces idées, nous avons fait une série d'essais sur diverses qualités de poivre. L'analyse a donné les résultats suivants sur une moyenne d'échantillons (ces essais concordent avec ceux faits précédemment pour la détermination des cendres) :

	Cendres.	Insolubles dans l'eau.	Insolubles dans l'acide chlorhydrique.
	—	—	—
Poivre Tellichery n° 1 (1).....	4.2	1.4	0.2
— n° 2.....	4.2	1.6	0.3
— n° 3.....	4.5	1.9	0.4
Poivre Sumatra n° 1.....	4.7	3.6	1.8
— n° 2.....	3.4	2.2	0.8
Poivre Java n° 1.....	8.2	7.1	2.9
— n° 2.....	6.0	4.2	1.1
Poivre blanc.....	1.2	0.9	0.1

Ainsi, pour les poivres de bonne qualité, triés par nous au laboratoire, c'est-à-dire débarrassés des matières étrangères (épiderme détaché de la graine, terre, sable, etc.), la proportion de cendres est de 1.2 pour le poivre blanc de Singapour, et la proportion de silice est de 0.1 pour 100. La meilleure qualité de poivre est donc bien celle qui contient la plus faible proportion de cet élément. Pour les poivres noirs, purifiés aussi avec soin, la proportion de cendres varie de 3.4 à 4.7 pour 100, mais on a trouvé bien plus de silice dans les poivres Java que dans les poivres Tellichery, ces derniers étant de qualité supérieure aux premiers.

Enfin, pour des poivres noirs pris directement en grains dans le commerce et tels qu'ils sont importés et vendus, nous avons trouvé des chiffres plus élevés allant jusqu'à 6 pour 100; l'échantillon de poivre Java n° 1 étant du poivre en poudre qu'on nous a affirmé être pur, mais dans lequel nous avons néamoins trouvé de faibles proportions de matières étrangères, ne peut servir à établir une moyenne. Comment peut-on expliquer une différence aussi grande dans les résultats? C'est ce dont nous allons nous rendre compte en abordant l'étude des falsifications du poivre, et en examinant en première ligne ce qu'on entend dans le commerce par *grabeaux de poivre.*

II. — Falsifications du poivre

1° *Grabeaux de poivre.* — On appelle *grabeaux* les parties épidermiques qui se sont détachées du poivre par le frottement et qui constituent une poussière mêlée au poivre en grains. Par extension, on a aussi désigné sous ce nom, les matières étrangères: terre, sable, pédoncules, fragments de bois qui souillent forcément le poivre lors de sa récolte et dont la proportion est d'autant plus élevée que le poivre aura séché lentement et directement sur le sol, ou qu'il aura subi une mauvaise préparation.

La douane, en raison de ce déchet, fait aux négociants une déduction de 5 pour 100 sur les droits, mais, au dire des commerçants, cette réduction ne serait jamais en rapport avec la proportion des grabeaux, surtout lorsqu'il s'agit de poivres de basse qualité dont il est très-difficile de séparer les matières étrangères.

Dans ces conditions, le négociant doit-il séparer si tant est que cette séparation soit toujours possible, les grabeaux par un vannage ou par toute autre opération mécanique avant de livrer le poivre directement au commerce? Cette question si souvent agitée est difficile à résoudre, car la solution doit dépendre surtout de la nature des grabeaux.

Si, en effet, on sépare, comme je l'ai fait moi-même, les parties épidermiques du poivre (du poivre Sumatra, par exemple), mélangées avec le poivre pur, on trouve à l'analyse :

(1) En analysant les cendres du poivre Tellichery, j'y ai trouvé de petites quantités de cuivre, suffisante pour colorer ces cendres en bleu.

Extrait alcoolique	8.25
Cendres	13.20
Insolubles dans l'eau	12.30
Insolubles dans l'acide chlorhydrique.	8.80

Dans ce cas, les grabeaux examinés contiennent donc une proportion de résidu alcoolique analogue à celle donnée par les meilleures variétés de poivre, c'est-à-dire qu'ils contiennent tous les principes nécessaires pour communiquer au poivre ses propriétés excitantes; la proportion plus élevée de cendres montre seulement que l'épiderme est plus riche en principes minéraux. Ce fait résultait du reste de la comparaison des résultats fournis, à l'incinération, par le poivre blanc, qui n'est autre chose que du poivre noir décortiqué. La proportion plus élevée de cendres laissée par les poivres de basse qualité s'explique aussi aisément; ces poivres sont, en effet, presque toujours souillés de terre et souvent ne contiennent pas d'amande; le grain se réduit alors à l'épiderme extérieure au centre de laquelle existe une cavité; et, le poivre, tout en étant riche en principes alcooliques, donne un poids plus élevé de cendres.

Le grabeau, pris dans le sens de l'épiderme, et pulvérisé en même temps que le poivre en grains, ne doit donc pas plus constituer une falsification, que les poivres de basse qualité, dits *poivres légers*.

Mais, il n'en est plus de même pour les poivres formés exclusivement de grabeaux séparés intentionnellement par le marchand et mélangés de terre, de sable, de pédoncules, à l'état de poudre fine. Alors la fraude devient manifeste, et les analyses microscopique et chimique la dévoilent nettement.

Ainsi un échantillon composé de cette façon m'avait été remis au laboratoire, pour savoir si la vente en était légale. L'analyse donna les résultats suivants :

Extrait alcoolique	5.25
Cendres	16.00
Insolubles dans l'eau	13.60
Insolubles dans l'acide chlorhydrique.	8.80

Quant à l'examen microscopique, il a montré que l'échantillon contenait une foule de substances étrangères au poivre : matières herbacées ne bleuissant pas sous le microscope, silice, terre, etc. Il y aurait donc bien eu fraude, et même fraude grossière, à livrer un tel produit dans la consommation.

Entre ces deux limites extrêmes, on peut rencontrer dans le commerce des poivres qui contiennent de plus ou moins fortes porportions de grabeaux; la détermination de l'extrait alcoolique sera alors d'un précieux concours pour former l'opinion de l'expert. Il en sera de même de la décomposition des cendres, qui sont d'autant plus riches en principes solubles que les poivres contiennent moins de grabeaux.

Ces considérations nous permettent aussi d'expliquer les chiffres élevés que nous avons obtenus pour les deux poivres Java n° 1 et n° 2; l'échantillon n° 1 étant plus chargé en grabeaux a donné plus de cendres et proportionnellement plus de matières insolubles que l'échantillon n° 2.

En résumé, si le poids d'extrait alcoolique est normal et si l'examen microscopique ne montre pas la présence des matières étrangères dont nous avons parlé plus haut, je pense que l'on ne devra pas conclure à la falsification du poivre, quand bien même la proportion des cendres pourrait s'élever de 6 à 8 pour 100, pourvu que ces cendres contiennent au moins un quart de leur poids de principes solubles, ce chiffre correspond au résultat le moins élevé que nous ayons jamais trouvé.

2° *Matières minérales.* — Une des falsifications les plus communes du poivre consiste à le mélanger avec des matières minérales (argile, terre pourrie, ocre, plâtre, craie, etc.); cette falsification grossière se reconnaît immédiatement à l'analyse. Tandis que le poids des cendres est beaucoup plus élevé, l'extrait alcoolique est bien moindre. Nous donnons ici l'exemple d'une analyse d'un poivre falsifié avec du plâtre :

Matières minérales	27.60
Extrait alcoolique	8.58

3° *Maniguette.* — La maniguette ou *graine de paradis* est produite par l'*A. grana paradisi* et nous vient d'Afrique et de Madagascar. Tout en constituant un condiment précieux par elle-même, comme elle est meilleur marché que le poivre, on s'en est servi beaucoup dans ces dernières années pour le falsifier. La maniguette est une graine rougeâtre ou brunâtre, anguleuse, à amande blanche ; elle a une odeur différente et une saveur moins brûlante que celle du poivre ; mais, en général, l'odeur et la saveur du poivre, masquant ces propriétés, ne permettent pas de déceler le mélange. Il faut donc avoir recours pour montrer la falsification, à l'analyse chimique et à l'examen microscopique. Si l'on soumet la maniguette aux essais que nous avons décrits, on trouve en moyenne les résultats suivants :

Extrait alcoolique	5.9
Cendres	4.8
Insolubles dans l'eau	4.0
Insolubles dans l'acide chlorhydrique	2.7

La maniguette donne donc moins d'extrait alcoolique que le poivre ; le poids des cendres est à peu près le même, mais la proportion d'insolubles dans l'acide chlorhydrique est plus forte, ce qui permet de distinguer les mélanges de maniguette et de bonnes qualités de poivre Tellichery ou de poivre blanc qui n'en contiennent que des traces.

L'examen chimique donnant déjà des indices de la falsification, cet examen sera complété par l'observation microscopique qui permet de montrer dans tous les cas, la présence de la maniguette. Cette graine est en effet essentiellement composée de cellules longues, étroites, presque triangulaires, et terminées par des pointes émoussées ; elles sont criblées d'un nombre infini de points et bleuissent fortement sous le microscope. D'après Hassall, les cellules pointillées de la maniguette permettent dans tous les cas de reconnaître ce condiment disséminé dans le poivre, et il n'est pas douteux, quoi qu'en disent certains auteurs, que ces cellules ne se rencontrent jamais dans le poivre pur.

4° *Fleurage de pommes de terre.* — Sous ce nom, on a coutume de désigner les résidus de la fabrication de la fécule de pommes de terre ; ces résidus se composent de la pulpe de pommes de terre incomplétement lavée et contenant, par conséquent, encore un peu de fécule. Quelquefois, on lui substitue la fécule même de pommes de terre qui est moins grise et qui donne un meilleur mélange avec le poivre blanc.

A l'analyse, le fleurage de pommes de terre se reconnaîtra facilement parce qu'il ne donne pas d'extrait alcoolique et parce qu'il laisse à l'incinération une très-forte proportion de cendres. Les échantillons examinés donnent en effet en résultats moyens :

Extrait alcoolique	00.0
Cendres	26.8
Insolubles dans l'eau	26.2
Insolubles dans l'acide chlorhydrique	22.2

On voit que les matières minérales du fleurage de pommes de terre sont surtout formées de sable et de terre, ce qui est encore un indice de la falsification. En outre, l'examen microscopique d'un poivre ainsi mélangé montre immédiatement la présence de l'amidon de pommes de terre. La fécule présente en effet, sous le mieroscope, des caractères tout spéciaux ; beaucoup plus gros que l'amidon du poivre (1), l'amidon de pommes de terre présente un hile central autour duquel sont disposées des lignes concentriques ; placé dans l'eau étendue de glycérine et vu à la lumière polarisée, il donne une belle croix noire. L'iode le colore en bleu très-nettement et la potasse en réagissant sur lui le distend, et sous l'influence de ce réactif, le grain de fécule se gonfle et s'étend sous forme de plaques minces. Enfin, en lavant le poivre à l'eau froide et en filtrant, on entraîne avec l'eau la fécule, qui donne avec la teinture d'iode la coloration caractéristique.

L'ensemble de ces caractères permet donc de reconnaître dans tous les cas le mélange de poivre et de fleurage de pommes de terre, mélange que l'on rencontre le plus communément dans le commerce.

(1) Les grains de fécule du poivre ne mesurent, d'après M. Mussat, que $0^{mm}.01$ à $0^{mm}.0056$.

5° *Farines de légumineuses.* — On mêle encore souvent avec le poivre, et surtout avec le poivre blanc, des farines de fèves, de haricots, de lentilles ou d'autres légumineuses. Ces mélanges se reconnaîtront aussi facilement que dans les cas précédents, à l'aide du microscope. L'amidon des légumineuses est, comme celui de la pomme de terre, infiniment plus gros que l'amidon du poivre, et présente des caractères très-différents. Généralement arqué ou polyédrique, il est toujours mélangé d'un tissu cellulaire jaunâtre, très-divisé et très-ramifié. A la lumière polarisée, il offre constamment des points brillants, placés dans les quatre segments d'une croix obscure, toujours très-nettement visible.

Les farines de légumineuses contiennent plus d'azote que le poivre en poudre. Enfin, traitées par les vapeurs azotiques, puis par le gaz ammoniac, quelques-unes d'entre elles offrent des points rouges à coloration caractéristique.

6° *Grignons d'olive.* — On désigne sous ce nom, les noyaux d'olive, recueillis à cet effet dans le midi de la France, parfaitement nettoyés, débarrassés de leur matière grasse et finement pulvérisés. Cette matière est d'un usage tellement constant qu'elle est présentée au commerce, par certains prospectus, sous le nom de *grignons d'olives pour poivres.*

A l'analyse, elle donne ces résultats :

Extrait alcoolique.....	0.00
Cendres.....	2.80

L'examen microscopique montre que la poudre de grignons d'olive est formée de fibres incrustées, présentant au milieu une ligne noire légèrement irradiée et ne bleuissant dans aucun cas avec la teinture d'iode. Ces fibres sont caractéristiques et ne peuvent être confondues avec les parties constituantes du poivre pur.

7° *Feuilles de laurier.* — MM. Chevalier et Baudrimont, dans un ouvrage publié récemment (1), indiquent comme une falsification fréquente les feuilles de laurier pulvérisées. Quoi que nous n'ayons jamais eu l'occasion de vérifier cette fraude, nous en donnerons les caractères indiqués par ces deux savants, si compétents dans la science des falsifications. « Les feuilles de laurier pulvérisées donnent au poivre une teinte verte caractéristique, à cause de la chlorophylle qu'elles contiennent. Au microscope, on y voit des débris de cellules allongées, des fragments de vaisseaux et beaucoup de matière verte. En épuisant cette poudre par l'alcool fort, ou mieux par l'éther, on obtient une liqueur d'un vert assez intense, et cette couleur se retrouve dans l'extrait qu'abandonne l'évaporation, teinte que n'a pas l'extrait alcoolique du poivre pur. »

8° *Tourteaux de graines oléagineuses.* — Nous avons eu l'occasion de dire plus haut que le poivre en poudre renfermait souvent des tourteaux épuisés de graines oléagineuses. Cette falsification, peu fréquente, du reste, se reconnaît à l'odeur rance et graisseuse qu'exhale le poivre au bout d'un certain temps, et aussi à l'odeur d'acroléine que dégage l'extrait alcoolique du poivre ainsi falsifié, lorsqu'on le calcine à une température un peu élevée. Enfin, au microscope, on voit souvent les gouttelettes d'huile qui restent adhérentes aux cellules du tourteau.

9° *Autres falsifications.* — Nous avons ainsi passé en revue les principales matières que l'on mêle au poivre pour le falsifier. Nous devons ajouter que le marchand peu scrupuleux mélange encore à son poivre une foule d'autres substances. Tantôt, ce sont des débris d'une foule de matières alimentaires telles que tapioca, riz, vermicelle, biscuits (2), etc., matières passées au tamis, tantôt enfin, ce sont des poussières ou balayures de magasins contenant à la fois et des matières minérales et un mélange de toutes les denrées coloniales et autres, répandues à terre, dans la journée.

---

(1) Chevalier et Baudrimont. *Dictionnaire des falsifications.*

(2) Les débris de vermicelle ou même les vermicelles pulvérisés, avec la falsification pour but, ainsi que les débris de biscuits, se reconnaissent, sous le microscope, à cause de leur structure cellulaire et des grains d'amidon qu'ils renferment, le tout apparaissant avec une teinte bleu foncé, lorsqu'on ajoute une goutte d'eau iodée à la poudre suspecte.

Ajoutons que ces falsifications qui sont les plus grossières et les moins communes seront toujours faciles à dévoiler. Un examen microscopique attentif et la comparaison des résultats de cet examen avec des échantillons de poivre pur, pris comme types, mettront toujours l'observateur à même de déterminer, sinon la nature, du moins la présence des matières étrangères au poivre.

III

Il ne me reste plus pour terminer cette étude qu'à examiner un dernier point : les falsifications du poivre sont-elles fréquentes et dans quelle proportion ont-elles lieu? Pour m'en rendre compte, j'ai fait acheter à Paris, chez un certain nombre de commerçants en détail, de petites quantités de poivre noir et de poivre blanc (environ 20 à 30 grammes); j'ai analysé moi-même les échantillons et je suis arrivé aux résultats suivants : dix-sept échantillons de poivre noir ont été analysés ; *pas un seul n'était pur*. Les falsifications se répartissaient ainsi : deux échantillons contenaient des farines légumineuses, six contenaient des grabeaux et des débris de toute nature que nous avons désignés plus haut sous le nom de poussières ou balayures de magasin, deux échantillons contenaient de la maniguette, trois échantillons contenaient de la fécule et du fleurage de pommes de terre, trois échantillons contenaient des grignons d'olive, enfin le dernier contenait de la poussière de vermicelle.

Les dix-sept échantillons de poivre blanc ont été soumis à la même expérience : quatre ont été trouvés purs, quatre contenaient de la fécule, un contenait de la maniguette, un contenait des matières minérales, trois renfermaient de la farine de légumineuses, deux renfermaient de la poudre de vermicelle, un renfermait des débris de biscuit, et dans le dernier, on avait mis des grignons d'olive. En outre, quelques-uns de ces échantillons contenaient à la fois plusieurs matières étrangères.

De tels résultats se passent de commentaire, et on ne peut mettre en doute que, dans le commerce de détail, il est passé dans les usages de falsifier le poivre. Est-ce à dire pour cela que la justice tolère de pareilles habitudes? A coup sûr, non; il n'est pas de jours que quelques-uns des falsificateurs passe devant les tribunaux et soit puni de sa tromperie, mais l'habitude paraît tellement invétérée que ces exemples ne peuvent arrêter les commerçants coupables de ces manœuvres.

Au reste, l'usage de falsifier le poivre n'est pas particulier à notre pays; Hassall, chargé d'examiner les poivres pour le compte du gouvernement anglais, a trouvé que sur cent échantillons, deux échantillons seulement étaient purs; les autres contenaient du riz, de la moutarde, de la graine de navette, de la poussière d'os ou poudre d'ivoire, des tourteaux épuisés, du poivre de Cayenne, etc., etc.

Il n'existe donc pas de moyens préventifs pour échapper à ces falsifications si ce n'est toutefois un qui paraîtra peut-être puéril à cause de sa simplicité, mais qui, cependant est le seul véritablement infaillible : c'est celui qui consiste à acheter directement le poivre en grains dans le commerce et à le moudre soi-même. Le consommateur y aura un double bénéfice : celui d'avoir du poivre pur et celui d'avoir du poivre possédant tout son arôme ; j'ai en effet montré plus haut que le poivre moulu perdait peu à peu ses facultés digestives et que cette perte coïncidait avec une perte en principes solubles dans l'alcool, c'est-à-dire avec une perte en principes actifs.

ESSAI DES HUILES COMMERCIALES

Aréomètre thermique à indications concordantes.

Par M. A. Pinchon,

Pharmacien à Elbeuf (Seine-Inférieure), professeur de chimie à la Société industrielle d'Elbeuf.

Les filateurs de notre ville ou des environs emploient, pour le travail de la laine, des quantités considérables d'huiles que tantôt ils fournissent eux-mêmes, tantôt ils reçoivent des fabricants. Les huiles d'olive, d'arachide, les acides oléiques de saponification ou de distilla-

tion sont surtout les produits requis. Depuis dix-huit ans j'ai beaucoup travaillé l'analyse de ces liquides et je ne compte plus le nombre des procédés empiriques ou logiques proposés par divers, tentés par moi. J'ai été appelé comme expert devant des Tribunaux, comme intermédiaire entre acheteurs et vendeurs, comme essayeur par des négociants, c'est dans ce dernier cas que j'ai dû faire le plus grand nombre de mes analyses. Souvent trompés, bien servis quelquefois, ils hésitaient à faire les frais de recherches dont aucune indication préalable ne leur fournissait de raisons. Je leur ai bien offert l'alcoomètre de Lefebvre, mais devant la nécessité d'un thermomètre, de l'acide sulfurique, des tables de correction, ils ont vu une série d'opérations d'un maniement peu facile, et m'ont demandé mieux : l'aréomètre que je présente est un moyen non pas d'analyse, mais de conditionnement : c'est un instrument de précision qui indique rapidement et sûrement la bonne ou mauvaise qualité d'une huile, il peut servir d'étalon pour des marchés à faire, de base de refus de livraison, de motif de recherches à confier à des chimistes en cas de constestation. Son mode de graduation, la concordance ou la discordance des données qu'il fournit, son fonctionnement dispensent de tout calcul ou correction, il les fait lui-même.

Ainsi qu'on le voit par le dessin, fait au tiers, c'est un aréomètre muni d'un thermomètre. Le réservoir de ce dernier est isolé, soudé au-dessus de la boule à l'est ; sa tige vient, en se recourbant, s'appliquer contre la paroi du cylindre servant de flotteur. On en lit parfaitement les divisions correspondant au sommet de la colonne de mercure, sur un papier blanc portant les degrés centigrades. La tige de l aréomètre porte sur l'une de ses faces, en regard du thermomètre, des divisions d'une valeur spéciale et sur le côté opposé se trouve la densité du liquide sur lequel on opère, aux diverses températures comprises entre les deux extrêmes, entre 0 et 40, par exemple.

Le même instrument ne peut servir pour tous les liquides : chacun de ces derniers en exige un spécial, gradué pour lui, selon sa densité à l'état de pureté, selon son coefficient de dilatation. Si cette condition nécessaire paraît un embarras, il n'est qu'apparent, puisqu'il est largement compensé par la netteté du renseignement fourni et parce que, le plus souvent, les industriels seront suffisamment munis par la possession de deux pour leur commerce.

Si l'on plonge l'un de ces aréomètres dans le liquide pour lequel il est construit, en le laissant livré à lui-même, il s'enfoncera d'autant plus que la température de son milieu sera plus élevée. Dès que son point d'arrêt sera fixé, on le fera plonger de un degré environ et on le laissera en repos, s'il remonte. Après quinze minutes de séjour on consultera les chiffres tracés au niveau du sommet de la colonne de mercure et ceux qui sont à la surface du liquide : si ce dernier est dans les conditions voulues, s'il est pur, les deux données seront identiques, concordantes, soit 14 degrés au thermomètre, 14 degrés à la tige, 20 et 20 degrés, 30 et 30 degrés, en un mot, l'enfoncement ou l'émergement de la tige dépendant, pour un même liquide, des variations de température, le thermomètre indiquera ces dernières et la graduation de la tige est telle qu'elle est en parfaite harmonie avec elles.

Soit, par exemple, uue huile d'arachide. C'est peut-être celle que sur notre place on trouve le plus rarement à l'état de pureté. Dans l'huile pure, l'aréomètre donnera des indications concordantes, à un quart de degré prêt, *au point de vue commercial.* Elle est additionnée tantôt d'huile de coton, tantôt de lin, de sésame (l'huile de lin est à l'ordre du jour et son emploi en filature est des plus dangereux), dans ce cas, la divergence sera nette, les degrés du thermomètre seront plus élevés que ceux de la tige, puisque toutes ces huiles sont plus denses que l'huile d'arachide. Si, au contraire, c'est la matière grasse fournie par les graines de colza, ou l'acide oléique, ou l'oléine des graisses (nouveau résidu exploité) qu'on a fait servir au mélange, la discordance des données en sera un indice, puisque les degrés thermométriques seront au-dessous de ceux de la tige. Il en sera de même pour toutes les autres huiles ou liquides dont on voudra contrôler la constitution.

Il est bien entendu toutefois que l'interprétation des concordances ou discordances ne fournira que la preuve d'un mélange sans autres indications qualitatives que celle d'une classe de corps ajoutés plus légers ou plus lourds. Je n'ai point visé d'autre but et je ne crois pas qu'on puisse demander plus à un densimètre.

Je crois inutile de transcrire la liste des nombreux essais faits avec les aréomètres thermiques. Jusque-là ils ont toujours eu raison, ils ont pu rendre déjà des services sur notre place, et l'analyse chimique, dans les cas de discordance, a confirmé les indications.

Les applications du principe des aréomètres sont des plus variées : elles ne se bornent pas aux huiles d'ensimage qui m'en ont fait concevoir l'idée. En général, tous les liquides dont la densité et le coefficient de dilatation peuvent servir d'indice de pureté (huiles, acides divers à tous degrés, glycérines, etc.), tous ceux qu'on aura intérêt à posséder dans des conditions fixes (lessives, solutions de sels pour engrais, dilutions alcooliques, etc.), pourront être sûrement contrôlés par la concordance des données.

SUR L'ACTION ANTIFERMENTESCIBLE DE L'ACIDE SALICYLIQUE

TROISIÈME MÉMOIRE (1)

Publié par M. NEUBAUER, dans le *Journal für praktische Chemie*, tome XII.

M. Fleck (2), de Dresde, conseiller de la cour, se croit autorisé, par une série d'expériences faites avec du guillage de bière, à mettre en doute et même à signaler comme inexacts les résultats de mes expériences sur l'action antifermentesciible de l'acide salicylique, expériences que j'ai faites avec du moût de vin. Tout le monde sait que, du guillage de bière au moût de vin, il y a aussi loin que du ciel à la terre, et déjà Kolbe (3) a entrepris la tâche de soumettre à une critique expérimentale rigoureuse les essais et les conclusions de la brochure de Fleck. Je n'avais donc plus aucune raison de revenir sur le travail de Fleck. Si, cependant, je me livre à ce travail, c'est pour prouver, par une série d'expériences comparatives faites avec du moût de vin et du guillage de bière, combien les conclusions de Fleck ont été avancées prématurément, et avec quelle exactitude Kolbe a reconnu une première fois les erreurs de Fleck.

Déjà, dans un de ses premiers travaux sur les effets antiseptiques de l'acide salicylique, Kolbe fait observer d'une manière toute spéciale que l'acide salicylique libre entrave la fermentation, mais que l'acide salicylique en combinaison ne l'entrave point. Si Fleck avait tenu compte des assertions très-précises de Kolbe, assertions appuyées sur des expériences et établissant que le guillage de bière contient tout au plus 0.09 pour 100 d'acide, tandis que le moût de vin n'en contient que de 0.6 à 0.8 pour 100 dans les meilleures années, il est probable que la différence des résultats qu'il a obtenus avec le guillage et de ceux que j'ai obtenus avec le moût aurait suffi pour le faire réfléchir. Quant à moi, j'ai reconnu, à la première lecture du Mémoire de Fleck, que la différence de ces résultats ne pouvait provenir que de la différence chimique du moût et du guillage, et, au lieu de contester l'exactitude des expériences de Fleck, comme il l'a fait pour mes travaux, j'ai préféré faire immédiatement des essais *comparés* avec du moût et du guillage. C'est le procédé qui a été suivi par Kolbe ; c'est le seul digne d'un homme de science, bien que Fleck tente également de discréditer, d'une manière indigne de la science, les essais faits par Kolbe avec une solution de sucre.

---

(1) Voir le premier Mémoire, *Moniteur scientifique*, mars, 1875, p. 241, et le deuxième Mémoire, septembre, 1875, p. 820. — Nous avions depuis longtemps le troisième Mémoire tout traduit dans nos cartons, mais le défaut de place en a toujours retardé la publication, ainsi que de celui qui suit, de M. H. Kolbe. Dr Q.

(2) *Acide benzoïque, acide phénique, acide salicylique*, etc., par le docteur H. Fleck ; Munich, chez R. Oldenbourg, 1875.

(3) *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. XII, p. 161, et, *Moniteur scientifique*, novembre, 1875, p. 997 et 1003.

Avant d'avoir terminé la lecture du Mémoire de Fleck, j'ai reçu une lettre de Kolbe, me confirmant dans l'opinion que la différence chimique entre le moût et la levûre était la seule cause de la différence des résultats. Kolbe et von Meyer avaient déjà trouvé que le guillage de bière dissout même à froid des quantités relativement considérables d'acide salicylique, que l'acide salicylique dans le guillage trouve indubitablement des matières avec lesquelles il se combine chimiquement, en raison de la très-faible quantité d'acide libre qui s'y trouve, ce qui arrête notoirement son action antifermentescible, et enfin qu'une addition minime d'acide chlorhydrique, etc., addition insuffisante pour arrêter la fermentation, permet à l'acide salicylique d'exercer son action dans le guillage, comme dans le moût et dans l'eau sucrée pure

Les séries d'essais suivantes fourniront de nouvelles preuves à l'appui de ce que j'avance.

PREMIÈRE SÉRIE D'ESSAIS

Je me suis servi pour ces essais de guillage de bière, préparé à 75 degrés, et n'ayant pas subi de coction ultérieure. L'analyse de ce guillage a donné les résultats suivants :

Densité : 1.0515.

Matières extractives. .	12.642 pour 100.	
Acide libre.	0.072 —	(calculé comme acide acétique)
Azote.	0.0896 —	
Cendre	0.218 —	

La levûre employée avait été récemment élevée dans le moût et contenait 0.0456 de substance sèche par centimètre cube.

A. — *Sans acide chlorhydrique.*

J'ai ajouté ce qui suit :

1. A 100 centimètres cubes de guillage, 2 gouttes de moût en fermentation.
2. A 100 — 2 gouttes de levûre et 0gr.01 d'acide salicylique.
3. A 100 — 2 — et 0gr.02 —
4. A 100 — 2 — et 0gr.04 —
5. A 100 — 2 — et 0gr.06 —

B. — *Avec de l'acide chlorhydrique.*

J'ai ajouté à 1 litre de guillage 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de 1.012 de densité.

1. A 100 centimètres cubes de guillage, 2 gouttes de moût en fermentation.
2. A 100 — 2 gouttes de levûre et 0gr.01 d'acide salicylique.
3. A 100 — 2 — et 0gr.02 —
4. A 100 — 2 — et 0gr.04 —
5. A 100 — 2 — et 0gr.06 —

On a donc dans les deux essais ajouté à 1000 litres de guillage 100, 200, 400 et 600 grammes d'acide salicylique.

Ces essais ont été commencés le 14 juillet, au matin, et terminés le 21, c'est-à-dire sept jours plus tard.

Ainsi qu'on l'a dit plus haut, on s'est servi pour cette série d'essais de guillage préparé à 75 degrés, n'ayant pas subi d'ébullition ultérieure, mais se prêtant très-peu à de pareils essais, à cause de la rapidité avec laquelle se produit la décomposition. Dans la série d'essais A, sans acide chlorhydrique, il s'était formé en un temps très-court des bactéries, et, plus tard, des *mycoderma aceti*, surtout dans les numéros 1, 2 et 3. La fermentation acétique s'était bientôt formée dans tous les échantillons. Le n° 1, sans acide salicylique, contenait 0.888 pour 100 d'acide acétique; le n° 4, avec 0gr.04 d'acide salicylique, 0.156 pour 100 d'acide acétique, et enfin le n° 5, avec 0gr.06 d'acide salicylique, 0.138 pour 100 d'acide acétique. L'acide salicylique présenta donc, comme dans les essais de Fleck, une très-faible activité.

Par contre, la série d'essais B, faite avec addition d'acide chlorhydrique, donna des résultats tout autres.

Voici quelles étaient les densités des liquides filtrés, densités déterminées à 15 degrés.

	Densité avec alcool.	Sans alcool.
N° 1.....	1.0160	1.0225
— 2.....	1.0165	1.0223
— 3.....	1.0172	1.0224
— 4.....	1.0336	1.0360
— 5.....	1.0493	1.0497

Par conséquent, sur les 12.642 pour 100 d'extrait de guillage primitivement présents, les quantités suivantes avaient subi la fermentation :

N° 1.....	(12.642-5.625)	7.017 pour 100.
— 2.....	(12.642-5.575)	7.067 —
— 3.....	(12.642-5.600)	7.042 —
— 4.....	(12.642-8.925)	3.717 —
— 5.....	(12.642-12.214)	0.428 —

La fermentation avait donc été à peu près égale, dans cette série d'essais, pour une teneur de 100-200 grammes d'acide salicylique par 1000 litres de guillage; mais 400 grammes d'acide salicylique pour 1000 litres de guillage avaient réduit la fermentation de moitié à peu près, et, pour une teneur de 600 grammes par 1000 litres, il n'y avait pour ainsi dire pas eu de fermentation dans un liquide qui n'a presque pas d'égal pour la facilité avec laquelle il se décompose. Du moins, il n'était pas possible de doser la quantité de levûre qui s'était formée pendant sept jours, dans le n° 5.

L'augmentation de la levûre, desséchée à 100 degrés, était représentée par les chiffres suivants :

N° 1. — Sans acide salicylique.....	0gr.4689
— 2. — 100 grammes d'acide salicylique pour 1000 litres.	0gr.3865
— 3. — 100 — —	0gr.1817
— 4. — 100 — —	0gr.0726
— 5. — 100 — —	non pondérable.

C. — *Moût conservé.*

L'analyse de ce moût a donné :
Densité : 1.0825.

Matières extractives	21.282 pour 100.
Acide libre.....	0.860 —
Azote.....	0.045 —
Sucre.....	16.620 —
Cendre.....	0.303

Le 14 juillet, on a ajouté à ce moût les matières suivantes :

N° 1.	A 100 centimètres cubes de moût,	2 gouttes de levûre,	sans acide salicylique.
— 2.	A 100 —	2 gouttes de levûre et	0gr.01 d'acide salicylique.
— 3.	A 100 —	—	0gr.02 —
— 4.	A 100 —	—	0gr.03 —
— 5.	A 100 —	—	0gr.04 —
— 6.	A 100 —	—	0gr.06 —
— 7.	A 100 —	—	0gr.08 —

Au bout de vingt-quatre heures, la levûre se développait très-bien dans le n° 1, sans acide salicylique. Le 16 juillet, la fermentation avait commencé dans le n° 1 ; tous les autres étaient encore parfaitement tranquilles.

Le 17, il s'était déjà formé dans le n° 1 une quantité de levûre considérable; le n° 2 montrait aussi un accroissement de levûre et de légères traces de commencement de fermentation ; par contre, tous les autres étaient absolument tranquilles.

Le 18, les nos 1 et 2 étaient en fermentation ; la formation de levûre dans le n° 1 était très-forte ; dans le n° 2, elle était beaucoup plus faible.

Le 20, il y eut éclaircissement dans le n° 1 ; le n° 2 était encore en fermentation.

Le 21, la fermentation était terminée dans le n° 1 ; la levûre s'était bien déposée et le vin était clair. Par contre, le n° 2 était encore en faible fermentation.

Comme dans les autres numéros (de 3 à 7), on ne voyait encore apparaître ni accroissement de levûre, ni fermentation ; le 21 juillet, j'ajoutai encore 3 gouttes de moût en fermentation, dans lequel il y avait une quantité considérable de cellules de levûre de formation récente.

Cette addition ne détermina ni accroissement de levûre, ni fermentation. Aussi, le 24, le 26 et le 27 juillet, ajoutai-je encore à tous les échantillons 3 gouttes de vin à levûre contenant des cellules fraîches, mais sans résultat.

La levûre se déposa rapidement et ne présenta presque pas de liaison sous le microscope. Toutes les cellules étaient fortement granulées et l'on ne pouvait apercevoir la moindre trace de croissance, ni, partant, de fermentation.

Le 23 juillet, les essais n° 1 et n° 2 furent interrompus.

Les densités étaient :

		Avec alcool.	Sans alcool.
N° 1.	Sans acide salicylique.....	0.9968	1.0105
— 2.	Avec 0gr.01 d'acide salicylique.	0.9982	1.0124

Les quantités de levûre formées par accroissement pesaient :

N° 1.	Sans acide salicylique.....	0gr.5644
— 2.	Avec 0gr.01 d'acide salicylique.	0gr.3477

Ainsi, dans cet esssai fait avec du moût, de même que dans l'essai précédent, 200 grammes d'acide salicylique pour 1000 litres de moût (n° 3) ont suffi pour empêcher complétement la croissance des cellules et la fermentation, même après ensemencement répété de cellules fraîches de levûre, et ce même par une haute température d'été.

Le 2 août, c'est-à-dire dix-neuf jours plus tard, il n'apparaissait pas trace de fermentation dans les échantillons 3-7, additionnés de 0gr.02-0gr.08 d'acide salicylique, même après mélange de nouvelle quantité de levûre. Tous les liquides furent alors réunis, débarrassés par l'ébullition des traces d'alcool employé pour dissoudre l'acide salicylique, étendus de nouveau à $^1/_2$ litre, puis la densité fut déterminée ; elle fut trouvée égale à 1.0820. Elle différait donc à peine de celle du moût, laquelle était 1.0825.

Au liquide clair ainsi obtenu, j'ajoutai, le 2 août, 5 centimètres cubes de levûre de bière fraîche de la brasserie, par actions, de Mayence, avec 0gr.1622 de substance sèche ; mais ce fut aussi sans aucun résultat. Il n'y eut pas même trace de fermentation ; la levûre gisait bientôt, complétement inactive, au fond du vase.

Ces essais suffisent pour prouver évidemment qu'il y a aussi loin du moût au guillage de bière que du ciel à la terre.

DEUXIÈME SÉRIE D'ESSAIS

Pour ces essais, je me suis servi de guillage préparé à 75 degrés, puis soumis à l'ébullition pendant un quart d'heure.

L'analyse de ce guillage a donné les résultats suivants :

Densité : 1.0475.

Matières extractives.....	11.690 pour 100.
Azote.....	0.0745 —
Cendres.....	0.202 —
Acide libre.....	0.0720 —

J'ai ajouté ce qui suit :

A. — *Sans acide chlorhydrique.*

N° 1.	100 centimètres cubes de guillage	avec 2 gouttes de vin à levûre.		
— 2.	100	—	—	et 0gr.04 d'acide salicylique.
— 3.	100	—	—	0gr.06 —
— 4.	100	—	—	0gr.08 —
— 5.	100	—	—	0gr.10 —

B. — *Avec acide chlorhydrique.*

A 1 litre de guillage, j'ai ajouté 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de 1.012 de densité.

N° 1, 100 centimètres cubes de guillage avec 2 gouttes de vin à levûre.
— 2, 100 — — et 0gr.04 d'acide salicylique.
— 3, 100 — — 0gr.06 —
— 4, 100 — — 0gr.08 —
— 5, 100 — — 0gr.10 —

Les mélanges ont été faits le 17 juillet et tous les petits matras ont été bouchés avec de la ouate, à frottement doux.

Le 18 juillet, il y eut accroissement considérable de levûre dans le n° 1, *sans* acide chlorhydrique. L'échantillon n° 1, avec acide chlorhydrique, présenta également un fort accroissement de levûre; mais, dans les autres, cet accroissement était à peine sensible.

Le 19 juillet, les numéros 1, 2 et 3, *sans* acide chlorhydrique, étaient en fermentation. L'accroissement de levûre dans le n° 3 était évidemment plus faible. Dans les nos 4 et 5, pas de fermentation.

Le n° 1, avec acide chlorhydrique, était en forte fermentation, avec accroissement de levûre considérable. Nos 2-5 absolument tranquilles.

Le 20 juillet. Nos 1, 2, 3, *sans* acide chlorhydrique en fermentation. Nos 4, 5, absolument tranquilles.

N° 1, avec acide chlorhydrique en forte fermentation. Nos 2-5 absolument tranquilles.

21 juillet. La fermentation était terminée dans les nos 1, 2 et 3, *sans* acide chlorhydrique, et la levûre s'était déposée. La fermentation était également terminée dans le n° 1, avec acide chlorhydrique, tandis que les autres échantillons, avec acide chlorhydrique, ne présentaient pas encore les moindres traces de fermentation.

Pour déterminer l'influence de l'acide chlorhydrique sur le degré de fermentation, les essais nos 1, *avec et sans* acide chlorhydrique, et *sans* addition d'acide salicylique, furent interrompus le 22 juillet.

	Sans acide chlorhydrique.	Avec acide chlorhydrique.
Densité avec alcool	1gr.0215	1gr.0217
Densité sans alcool	1gr.0262	1gr.0260
Diminution de l'extrait	5gr.154 pour 100.	5gr.202 pour 100.
Accroissement de la levûre.	0gr.3472	0gr.2673

L'acide chlorhydrique avait donc, dans ce cas, toutes conditions étant égales, d'ailleurs, diminué de 0gr.0799 l'accroissement de la levûre; mais il était impossible de constater une diminution dans le degré d'avancement de la fermentation; la différence dans la quantité d'extrait, après fermentation, n'était que de 0.048 pour 100.

Le 23 juillet, les essais faits avec les autres échantillons furent également interrompus, car il n'était plus possible de constater de fermentation, et je vérifiai l'état d'avancement de la fermentation qui avait eu lieu.

Je trouvai les résultats suivants :

A. — *Sans acide chlorhydrique.*

	Densité avec alcool.	Sans alcool.	Fermentation.
N° 1	1.0215	1.0262	5.154 pour 100.
— 2	1.0200	1.0255	5.325 —
— 3	1.0220	1.0280	4.715 —
— 4	1.0355	1.0396	1.886 —
— 5	1.0368	1.0410	1.548 —

600 grammes d'acide salicylique pour 1000 litres de guillage (n° 3) n'avaient donc pas, dans cette série d'essais, ralenti notablement la fermentation. Le pouvoir antifermentescible de l'acide ne se manifesta sensiblement que pour 800-1000 grammes par 1000 litres.

La série B, avec acide chlorhydrique, donna des résultats totalement différents. Tandis que le n° 1, comme on l'a déjà fait observer, avait subi la fermentation au même degré que l'échantillon n° 1, *sans* acide chlorhydrique, tous les autres ne présentaient pas les plus légères traces de fermentation.

Lorsque les numéros 2-5 eurent été débarrassés, par ébullition, des faibles quantités d'alcool qui avaient servi à la dissolution de l'acide salicylique, et étendus de nouveau à 100 centimètres cubes, la densité des divers échantillons variait entre 1.0470 et 1.0473, tandis que la densité du guillage primitif était 1.0475. Dans cette série d'essais, 400 grammes d'acide salicylique pour 1000 litres de guillage avaient donc suffi pour rendre la levûre absolument inactive et pour empêcher complétement la fermentation.

TROISIEME SÉRIE D'ESSAIS

Pour cette série d'essais, qui fut commencée le 23 juillet, je me suis servi de guillage de bière ayant subi l'ébullition, de 1.0532 de densité, c'est-à-dire contenant 13.047 pour 100 de matières extractives. A 1200 centimètres cubes de ce guillage, j'ai ajouté 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de 1.012 de densité, puis 22 gouttes de vin à levûre, dans lequel se trouvaient des masses considérables de cellules de levûre récemment formées.

J'ai ajouté de l'acide salicylique dans les proportions suivantes :

N° 1.	100 centimètres cubes, sans acide salicylique.				
— 2.	A 100 centimètres cubes de guillage,	0gr.012	d'acide salicylique,	120	grammes pour 1000 litres.
— 3.	A 100 —	0gr.024	—	240	—
— 4.	A 100 —	0gr.036	—	360	—
— 5.	A 100 —	0gr.048	—	480	—
— 6.	A 100 —	0gr.060	—	600	—
— 7.	A 100 —	0gr.072	—	720	—
— 8.	A 100 —	0gr.084	—	840	—
— 9.	A 100 —	0gr.096	—	960	—
— 10.	A 100 —	0gr.108	—	1080	—
— 11.	A 100 —	0gr.120	—	1200	—

Le 24, la levûre du n° 1, examinée au microscope, grandissait vivement; celle du n° 2, moins fort.

Le 25, le n° 1 était en forte fermentation; le n° 2 en fermentation faible; le n° 3 présentait des indices de croissance de la levûre. Tous les autres étaient absolument tranquilles.

Le 26, le n° 1 et le n° 2 étaient en forte fermentation; la levûre qui s'était développée en abondance s'était déposée au fond du vase. Le n° 3 se trouvait également en fermentation, mais la quantité de levûre était notablement plus faible. Tous les autres étaient absolument tranquilles.

Le 27, la fermentation diminua dans les nos 1, 2 et 3. Comme tous les autres ne présentaient encore aucune trace de fermentation, j'ajoutai à chaque échantillon une nouvelle quantité du même vin chargé de levûre.

Le 29, la fermentation était terminée dans les nos 1, 2 et 3. Le n° 4 commençait à montrer de légères traces de fermentation.

Le 30 juillet, c'est-à-dire au bout de sept jours, on ne voyait pas d'autres changements. La fermentation était terminée dans les nos 1, 2 et 3. Je mis fin à l'expérience.

Je trouvai les résultats suivants :

	Poids spécifique avec alcool.	Poids spécifique sans alcool.	Fermentation.
	—	—	—
N° 1. Sans acide salicylique	1.0230	1.0280	6.072 pour 100.
— 2. Avec 0gr.012 d'acide salicylique.	1.0210	1.0272	6.267 —
— 3. — 0gr.024 —	1.0345	1.0380	3.364 —
— 4. — 0gr.036 —	1.0418	1.0440	2.190 —

Les quantités de levûre formées par accroissement étaient les suivantes :

N° 1.	Sans acide salicylique	0gr.3211
— 2.	Avec 0gr.012 d'acide salicylique.	0gr.1756
— 3.	— 0gr.024 —	0gr.0872
— 4.	— 0gr.036 —	0gr.0480

Le 30 juillet, les autres échantillons n'ayant pas montré trace de fermentation furent mélangés et pesés; je chassai par évaporation les dernières traces de l'alcool qui avait été ajouté pour dissoudre l'acide salicylique. Lorsque, après refroidissement, le poids primitif eut été rétabli, je filtrai le liquide et je déterminai le poids spécifique du guillage clair. Je trouvai presque exactement le même nombre qu'au commencement de l'expérience, c'est-à-dire 1.0533, au lieu de 1.0532.

Le 2 août, le guillage mélangé, qui contenait 0gr.588 d'acide salicylique dans 700 centimètres cubes, fut additionné de 5 centimètres cubes de levûre de bière, avec 0gr.1622 de substance sèche, et, le 10 août, ce même guillage reçut en outre 10 centimètres cubes de levûre de bière, avec 0gr.795 de substance sèche, mais sans succès. Il n'y avait même pas de trace de fermentation au bout de plusieurs semaines.

QUATRIÈME SÉRIE D'ESSAIS

Les essais qui suivent ont encore été faits pour voir quelles quantités de levûre peuvent être rendues inactives par des quantités déterminées d'acide salicylique.

A. — *Avec du moût.*

Le moût qui a servi était celui dont l'analyse a déjà été donnée plus haut.

Le 27 juillet, les additions suivantes ont été faites.

N° 1.	100 centimètres cubes de moût,	2 gouttes de vin à levûre.					
— 2.	100	—	1 centimètre cube de vin à levûre,		0gr.02	d'acide salicylique.	
— 3.	100	—	2	—	0gr.02	—	
— 4.	100	—	1	—	0gr.04	—	
— 5.	100	—	2	—	0gr.04	—	
— 6.	100	—	4	—	0gr.06	—	

Le vin à levûre qui a servi à ces essais se trouvait en pleine fermentation et contenait 0gr.0456 par centimètre cube.

Dès le 29, après une forte croissance de levûre, le n° 1 se trouvait en pleine fermentation. Tous les autres étaient absolument calmes.

Le 3 août, la fermentation était terminée dans le n° 1 et le liquide s'était éclairci. Le poids spécifique de ce liquide, avec alcool, était 0.9982; sans alcool, 1.011, et la quantité de levûre produite par accroissement pesait 0gr.5246.

Le 6 août, c'est-à-dire au bout de dix jours, les nos 2-6 étaient encore absolument tranquilles et ne présentaient aucune trace de fermentation. Chacun d'eux reçut alors une nouvelle addition de levûre de bière montant à 5 centimètres cubes, avec 0gr.3975 de substance sèche. Mais cette dose de levûre, qui n'était pas sans importance, ne fut pas capable, même par une haute température d'été, de déterminer la fermentation.

Le 14 août, c'est-à-dire au bout de huit autres jours, l'essai fut interrompu, car il n'était pas encore apparu de trace de fermentation. Tous les liquides étaient clairs et la levûre que l'on avait ajoutée avait formé un dépôt solide au-dessous des liquides.

0gr.02 d'acide salicylique avaient donc suffi, dans cette série d'essais, pour paralyser complétement 0gr.4887 de cellules de levûre sèches dans 100 centimètres cubes de moût, même par une haute température d'été.

B. — *Avec du guillage de bière.*

Un essai semblable fut fait avec du guillage de bière soumis à l'ébullition, auquel on avait ajouté 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de densité, 1.12 par litre. Le poids spécifique de ce guillage était 1.05; la proportion de matière extractive était donc 12.285 pour 100.

Le 5 août, on a ajouté de la levûre dans les proportions indiquées dans le tableau ci-dessous aux divers liquides énumérés dans le même tableau.

N° 1.	100 centimètres cubes de guillage,	pas d'acide salicylique,		2	gouttes de levûre.
— 2.	100	—	0gr.05	d'acide salicylique, 2	gouttes de levûre.
— 3.	100	—	0gr.05	— 6	—
— 4.	100	—	0gr.05	— 0	centimètre cube de levûre.
— 5.	100	—	0gr.05	— 1	goutte de levûre.
— 6.	100	—	0gr.05	— 2	—
— 7.	100	—	0gr.05	— 3	—
— 8.	100	—	0gr.05	— 4	—
— 9.	100	—	0gr.05	— 5	—
— 10.	100	—	0gr.05	— 6	—

La levûre de bière employée contenait 0gr.0795 de substance sèche par centimètre cube.

Dès le 6 août, on pouvait déjà observer un rapide développement de levûre dans le n° 1. Le 9, la fermentation était terminée. Le poids spécifique du liquide débarrassé d'alcool était 1.0236; il y avait donc 12.285 — 5.9 = 6.385 pour 100 de matières extractives qui avaient subi la fermentation.

Tous les autres échantillons ne fermentèrent pas, même après un plus long repos. Au bout de douze jours, ils furent réunis et ramenés par évaporation au volume primitif de 900 centimètres cubes. Le poids spécifique de ce liquide était 1.0495; il différait donc à peine du poids spécifique primitif.

Pendant cette série d'essais, 0gr.05 d'acide salicylique avaient donc suffi pour rendre 0gr.477 de cellules de levûre sèche absolument inactifs dans 100 centimètres cubes de guillage, cet acide ayant été maintenu au moins partiellement à l'état libre par une addition de 0cc.2 d'acide salicylique.

Je sais bien que les résultats peuvent varier avec la quantité de la levûre, comme avec celle du moût, du guillage ou des autres liquides employés. Mais les résultats obtenus n'en prouvent pas moins d'une façon claire et irréfutable que des quantités même considérables de levûre peuvent être rendues inactives par l'acide salicylique, si l'on ajoute, dès le début de l'essai, une quantité suffisante de cet acide.

Kolbe et moi nous avons conclu de nos expériences antérieures que les germes de levûre sont réellement tués par l'acide salicylique, car l'extinction complète de leur activité vitale la plus importante n'autorise guère d'autre interprétation. Il n'est guère permis non plus d'interpréter autrement les résultats communiqués dans ce Mémoire, puisque, dans les conditions les plus favorables, en présence de guillage de bière et par une haute température d'été, des quantités considérables de levûre ont été complétement entravées dans leur puissance fermentescible par des quantités relativement petites d'acide salicylique.

Cependant, M. Flech est conduit par ses expériences à d'autres résultats. Page 58 de sa brochure, on peut lire cette assertion brève et concise : « L'acide salicylique ne tue pas la levûre, » mais M. Fleck ne se refuse pas à nous expliquer comment prend naissance le pouvoir antifermentescible de l'acide salicylique. On lit textuellement, pages 8 et 45 de sa brochure :

« Représentons-nous les champignons comme des intermédiaires et même comme des agents d'un phénomène de putréfaction ou de fermentation, leur existence sera connexe avec ce phénomène et s'éteindra, lorsque nous anéantirons le substratum sur lequel se développe le champignon, ou lorsque nous modifierons à son détriment la nourriture qui s'y trouve. »

Il ne peut être question, dans nos expériences, de l'anéantissement du substratum sur lequel se développe le champignon. Aussi, selon Fleck, « si l'*existence* du champignon vient à *s'éteindre*, c'est parce que la nourriture est modifiée à son détriment. »

Je dois maintenant confesser que je ne fais aucune différence entre une cellule de levûre *morte* et une cellule *dont l'existence est éteinte*. En outre, Kolbe et von Meyer (1) ont déjà compendieusement expliqué ce que signifie cet anéantissement de la nourriture de la levûre.

Les résultats des expériences que Fleck institue pour prouver que l'acide salicylique, etc.,

(1) Pages 178 et suivantes du Mémoire allemand.

ne sont pas des poisons pour la levûre, permettent une autre interprétation. Fleck laisse pendant vingt-quatre heures de petites quantités de levûre en contact avec une solution d'acide salicylique, il filtre, il lave et il porte cette levûre dans du guillage de bière frais.

Fleck s'exprime ainsi (page 54) :

« La levûre rassemblée et lavée ensuite détermina à peine une faible fermentation dans le guillage, après un repos de trois à cinq jours à une température de 15-20 degrés. Mais aussitôt que ces mêmes liquides eurent été soumis à une température de fermentation de 30 degrés, il se produisit un dégagement d'acide carbonique aussi violent que si l'on avait employé de la levûre fraîche. »

Cependant, la première conclusion que toute personne exempte de préjugé tirera de cette expérience, c'est qu'une levûre ainsi traitée était déjà bien malade, après un séjour de vingt-quatre heures dans une solution d'acide salicylique, sinon elle n'aurait pas attendu de trois à cinq jours, dans les conditions les plus favorables, guillage frais et température de 15 à 20 degrés, pour produire une fermentation faible, mais, dans les conditions qui lui étaient offertes, sans traitement par l'acide salicylique, elle aurait produit en vingt-quatre heures une vive fermentation. Lorsque Fleck eut soumis la levûre malade à un traitement approprié, qu'il lui eut offert une nourriture très-substantielle (du guillage à 18.6 pour 100 de matières extractives) et qu'il l'eut enveloppée d'un milieu à la température de 30 degrés, voilà que le sujet se rétablit et fut guéri de sa maladie. Tout cela n'a rien d'étonnant; tout cela est conforme au cours naturel des choses. Mais de ce que nombre de personnes, empoisonnées par la strychnine, ont été sauvées de la mort par un traitement opportun et approprié, conclure que « la strychnine n'est pas un poison pour les hommes, » ce mode de raisonnement ne serait pas plus téméraire que celui par lequel Fleck tire de l'expérience relatée plus haut cette conclusion : « L'acide salicylique n'est pas un poison pour la levûre. »

Cependant, l'ensemble de l'expérience autorise une explication beaucoup plus simple, car si Fleck, avant de conclure, avait lu les auteurs spéciaux, il aurait lu dans la *Chimie de la fermentation* (1) le passage suivant :

« Quand on abandonne au repos du guillage de bière suffisamment concentré, à 12 cen-« tièmes d'extrait de malt, par exemple, à une température de 10-12 degrés, on observe « qu'il se forme peu à peu une écume blanche à la surface; il commence à se dégager de « l'acide carbonique; la fermentation commence spontanément. »

Fleck aurait encore trouvé plus loin, dans Balling, un autre passage où il est dit qu'en Belgique, la fermentation spontanée des guillages de bière de malt est encore utilisée par certains brasseurs.

Le guillage de bière est donc absolument impropre à mettre en évidence l'action vénéneuse de l'acide salicylique sur la levûre. Voilà pourquoi Kolbe et von Meyer, en opérant avec de l'eau sucrée, sont arrivés à des résultats tout différents. La levûre qui a perdu, sous l'influence de l'acide salicylique, la propriété de faire fermenter une solution de sucre, a perdu pour toujours ce pouvoir (2).

Pour terminer, je répondrai à l'affirmation suivante, émise par Fleck, à la page 20 de sa brochure :

« L'acide salicylique n'est pas appelé à jouer un rôle important dans la fabrication du vin « ou dans la brasserie, car le soufre et les sulfites, par exemple, agissent, comme agents de « désinfection, d'une manière beaucoup plus certaine »

A cela je répondrai que ni Fleck, ni Kolbe, ni moi, nous ne sommes autorisés à nous prononcer d'une manière aussi positive, mais que, seuls, les hommes de la pratique auront le droit de le faire, lorsqu'ils auront expérimenté avec différents vins, et dans des conditions différentes, les effets de l'acide salicylique sur la durée de la conservation et du goût de ces vins.

Pour permettre d'apprécier convenablement le passage de Fleck cité plus haut, je ferai observer, pour ceux qui n'ont pas lu la brochure où il se trouve, que Fleck n'a pas même fait

(1) *Gæhrungschemie* de Balling, 3e édition, t. II, p. 196.

(2) *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. XII, p. 140.

une seule expérience avec du vin et du moût. Pour s'exprimer d'une manière si catégorique, il s'est contenté de quelques expériences très-superficielles, faites avec du guillage de bière, du vin et du bouillon, sur l'action vénéneuse de l'acide salicylique. Telle est, par exemple, l'expérience à laquelle nous avons fait allusion plus haut.

L'expérience suivante apprend, du reste, que des vins, même très-jeunes, peuvent être conservés par l'acide salicylique. Un vin du mont Néron, de 1874, qui avait subi la fermentation dans ma cave par le procédé d'aération, fut, le 3 mai, filtré, mis en bouteilles et additionné de 0gr.02 à 0gr.07 d'acide salicylique par $^3/_4$ de litre. Le vin d'une autre bouteille ne fut pas mélangé d'acide salicylique, mais servit de terme de comparaison. Les bouteilles furent bouchées avec des bouchons de liége et conservées debout dans le laboratoire. Déjà, le 12 mai, la bouteille sans acide salicylique était devenue trouble; toutes les autres, au contraire, étaient parfaitement claires ce jour-là. Le 23 juillet, le trouble de la première bouteille avait fortement augmenté, tandis que, dans toutes les autres, la surface du vin s'était recouverte d'une légère couche de *mycoderma vini*; mais tout le reste du liquide était resté clair. Les très-faibles quantités d'acide salicylique (de 0gr.02 à 0gr.07) ajoutées au vin de ces bouteilles, conservées *debout*, étaient donc incapables d'empêcher complétement la formation du *mycoderma vini*. Le 23 juillet, tous les vins furent encore filtrés; mais les bouteilles dans lesquelles on les versa furent ensuite cachetées et conservées couchées dans le laboratoire. Elles ont ainsi passé les chaleurs de l'été. Elles se sont conservées complétement claires jusqu'aujourd'hui 7 octobre, sauf la bouteille sans acide salicylique, dans laquelle un trouble considérable s'est déjà manifesté.

INDICATIONS CHIMIQUES

RELATIVES AUX

APPLICATIONS DE L'ACIDE SALICYLIQUE (1)

Mémoire de M. H. Kolbe, extrait du *Journal für praktische Chemie*, nouvelle série, t. XIII, p. 106 et suiv.

Lorsqu'en mars 1874 je fis les premiers essais pour reconnaître si l'acide salicylique possédait les propriétés antiseptiques de l'acide phénique, cette recherche était inspirée par les considérations suivantes : L'acide salicylique dont on opère si facilement la synthèse au moyen de l'acide phénique et de l'acide carbonique, l'acide salicylique que l'on décompose si facilement par la chaleur en ces deux derniers produits, ne subirait-il pas lui-même, sous l'influence des agents de fermentation et de putréfaction, une fermentation progressive? Ne se formerait-il pas ainsi de l'acide phénique qui réagirait sur les ferments et les tuerait?

Cette hypothèse ne s'est pas confirmée. Il a été constaté que l'acide salicylique possède lui-même des propriétés antiseptiques dont est privé, par un singulier contraste, l'acide paraoxybenzoïque, son isomère.

Les résultats éminemment favorables que j'ai constatés dès le principe, à savoir : que de petites quantités d'acide salicylique empêchent l'émulsine d'agir sur l'amygdaline, la synaptase sur la farine de moutarde et la levûre sur le sucre, et tuent ses ferments; à savoir : que la bière, mélangée d'un peu d'acide salicylique ne se recouvre pas de moisissures, et que la viande, ointe d'acide salicylique, se conserve; les brillants succès remportés en même temps par Thiersch dans le traitement de blessures récentes par l'acide salicylique, et surtout dans l'emploi chirurgical de cet acide l'ont fait mettre en œuvre par d'autres expérimentateurs. Cependant, dans certains cas, leur attente a été trompée par les résultats qui n'ont pas toujours été satisfaisants. J'ai constaté moi-même à plusieurs reprises que les effets antiseptiques de l'acide salicylique restaient en deçà de mes espérances dans des cas où j'avais conçu

---

(1) Voir pour les précédents Mémoires de M. H. Kolbe, *Moniteur scientifique*, septembre, 1874, mars, septembre et novembre, 1875.

les meilleures espérances; mais je n'ai pas douté pour cela de l'efficacité de l'acide salicylique. Je me suis efforcé de rechercher les obstacles qui entravaient la manifestation de ses propriétés antiseptiques. J'ai commencé à les apercevoir dans le cours des essais que j'ai faits avec le docteur E. von Meyer pour conserver longtemps de la viande fraîche au moyen de l'acide salicylique.

Pour nous orienter dans ces recherches et pour reconnaître d'une manière générale si l'acide salicylique pouvait servir à cet effet, nous avons fortement frotté à sec avec de l'acide salicylique en poudre un morceau de bœuf frais de plusieurs livres, nous l'avons introduit dans un grand vase de verre en forme de gobelet et nous avons attaché sur l'ouverture du papier parchemin ramolli dans une solution aqueuse et chaude d'acide salicylique. Nous avons traité de la même manière un morceau de mouton. Nous avons dit, dans le *Journal für praktische chemie* (t. X, p. 110), que ces deux espèces de viande (dans le mois de mai 1874) se sont conservées sans éprouver de putréfaction pendant plusieurs semaines, mais que cependant il y eut putréfaction plus tard.

Ce procédé ne nous a pas paru bon; car, sans parler de ce que présente d'incommode l'onction à l'acide salicylique, la viande perd, pendant cette opération, une grande quantité de jus, et devient coriace par l'effet de cette perte.

Pour nous mettre à l'abri de cet inconvénient, nous avons dissous de l'acide salicylique dans de l'eau chaude; nous avons mis les morceaux de viande dans cette dissolution chaude et nous les y avons laissés plusieurs minutes. De cette manière, la surface externe de la viande vient complétement en contact avec la solution d'acide salicylique; la viande se ratatine fortement par coagulation de l'albumine, mais l'albumine coagulée empêche le jus de s'échapper. En effet, des morceaux de viande ainsi préparés et entassés dans un pot couvert n'ont perdu que très-peu de jus; mais, au bout de quelques semaines (dans la saison chaude), il s'est dégagé, malgré l'acide salicylique, une odeur de putréfaction, et l'on a observé qu'il s'était formé des moisissures en différents endroits.

En observant et en essayant avec soin cette viande qui commençait à subir la putréfaction, on a trouvé qu'elle avait perdu la réaction acide primitive, notamment aux endroits où l'on pouvait apercevoir des moisissures et qu'elle bleuissait le papier rouge de tournesol. Cette réaction prouvait que l'acide salicylique était à l'état de combinaison chimique, état dans lequel il perd, comme on le sait, ses propriétés antiseptiques.

Ces essais et quelques autres nous ont prouvé clairement que le traitement de la viande par l'acide salicylique seul ne suffit pas pour la préserver longtemps de la putréfaction.

Il s'agissait donc d'incorporer avec la viande en même temps que l'acide salicylique une substance qui, sans modifier cette viande, sans influer sur sa saveur, s'emparât des matières dont la présence fait disparaître avec la réaction acide, l'efficacité de l'acide salicylique. Au lieu d'employer ici de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, nous avons préféré dissoudre avec de l'acide salicylique, dans de l'eau chaude, du sulfate acide de potasse et du chlorure de potassium qui, tous deux ensemble, fournissent lentement de l'acide chlorhydrique, et nous avons laissé longtemps la viande à conserver plongée dans cette solution chaude.

La viande ainsi préparée s'est conservée pendant un temps étonnamment long dans un gobelet de verre recouvert de papier à la température de l'été; lavée à l'eau chaude, opération qui avait pour but d'enlever les sels qui y adhéraient et l'acide salicylique, puis bouillie ou rôtie, elle est restée tendre et de bon goût.

Les essais faits un peu plus tard, dans le mois de juillet de la même année, ont été moins favorables. De grandes quantités (de 6 à 8 livres) de viande préparée de la même manière ont été conservées dans de petits tonneaux de bois de pin lavés préalablement à l'acide salicylique, empaquetées et exposées jusqu'à la fin de septembre, c'est-à-dire à peu près trois mois sur une aire exposée au sud, à la plus chaude température de l'été. La viande, au bout de ce laps de temps, sentait, et les tonneaux avaient perdu beaucoup de leur poids, jusqu'à 500 grammes. Ils ne fermaient plus hermétiquement à cause de la faible épaisseur de leurs parois et donnaient largement accès à l'air extérieur. La viande s'est mieux conservée dans des tonneaux qui, après un séjour de trois semaines sur la même aire, avaient été plongés dans de la paraffine fondue et remis en place.

Il est évident que, dans ce qui précède, il n'y a pas matière d'où l'on puisse tirer immédiatement une recette ou une prescription sur la manière de traiter la viande pour la conserver au moyen de l'acide salicylique; aussi bien, si je communique ces résultats, est-ce uniquement à titre d'indications chimiques pour ceux qui sont en situation de disposer de grandes quantités de viande et qui ont l'intention de faire, sur une grande échelle, avec de grands tonneaux fermant hermétiquement, des essais sur la conservation de la viande par l'acide salicylique en présence d'acides plus forts.

Néanmoins, nous nous proposons de reprendre ces essais dans le courant de l'été prochain. Il en faudra un grand nombre pour décider d'une manière définitive quelles sont les meilleures proportions d'acide salicylique et, s'il y a lieu, du mélange de sulfate de potasse et de chlorure de potassium (ou de salpêtre) à employer, pour conserver d'une manière ou de l'autre des quantités de viande déterminées; pour décider comment il faut traiter les tonneaux destinés au transport de la viande, pour en assurer, autant que possible, l'imperméabilité, etc. Je soupçonne qu'on peut augmenter l'efficacité du mélange d'acide salicylique et de sulfate acide de potasse, en y ajoutant de l'acide borique, qui possède déjà par lui-même des propriétés antiseptiques.

Pour être exécutés de la manière la plus heureuse, tous les essais de cette nature devront l'être par des industriels intelligents, ayant appris à expérimenter d'une façon rationnelle et abondamment pourvus des matériaux nécessaires.

Dans le mois d'avril de cette année (1875), j'ai commencé, toujours en collaboration avec le docteur von Meyer, une série d'essais en vue de déterminer si et comment l'on peut conserver le pain par l'acide salicylique et notamment le préserver des moisissures, ce qui offrirait parfois une grande importance, comme il est prouvé par l'expérience de la dernière guerre, pendant laquelle on a été obligé de jeter de grandes quantités de pain moisi, impropre à servir d'aliment.

Les premiers essais n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Nous avions fait deux sortes d'essais. Dans les uns nous avons introduit l'acide salicylique avec la levûre dans la pâte avant la cuisson; dans les autres, nous avons introduit l'acide salicylique dans la pâte déjà pétrie avec la levûre. Lors même que nous avions pris 0^{gr}.4 d'acide salicylique par kilogramme de pain (cuit), nous en retrouvions un peu après le défournement. — L'acide salicylique, quel qu'eût été le mode d'essai adopté, s'était volatilisé avec les vapeurs d'eau, et les pains préparés, comme il a été dit, moisissaient presque aussi vite que d'autres qui n'avaient pas été additionnés d'acide salicylique.

Le 28 juin, nous avons commencé d'autres essais consistant à badigeonner des pains tout chauds sortant du four, les uns avec une solution aqueuse, saturée à chaud d'acide salicylique seulement, les autres avec une solution semblable contenant en outre du sulfate acide de potasse. La même opération a été renouvelée avec chacune des dissolutions après refroidissement complet. Lorsque les pains eurent été desséchés à l'air, on les a serrés dans des caisses lavées préalablement à l'acide salicylique. Le 24 juillet, c'est-à-dire le vingt-septième jour, les deux espèces de pains étaient encore sans moisissures; la mie était encore très-savoureuse.

Le 10 août, c'est-à-dire le quarante-quatrième jour, les pains badigeonnés avec la solution d'acide salicylique seulement, étaient recouverts d'une épaisse couche de moisissures qui s'étendait profondément à l'intérieur. Les autres pains qui avaient été frottés avec une solution d'acide salicylique et de sulfate acide de potasse ne présentaient de moisissures qu'aux endroits où ces pains avaient été en contact les uns avec les autres. A l'intérieur, ces pains étaient exempts de moisissures et savoureux, naturellement un peu plus secs qu'auparavant. Des essais renouvelés plus tard, en septembre et en octobre, ont donné le même résultat.

Quant aux proportions dans lesquelles il faut employer les matières servant à la conservation du pain, voici celles que nous avons trouvées convenables jusqu'à présent: Pour 1 kilogramme de pain il suffit de 0^{gr}.4 d'acide salicylique en poudre que l'on indroduit dans la pâte par le pétrissage. Le liquide servant à badigeonner les pains cuits se prépare par

dissolution de 36 grammes d'acide salicylique, 72 grammes de sulfate acide de potasse pulvérisé et 28 grammes de chlorure de potassium dans 3 titres d'eau bouillante. Le chlorure de potassium est destiné à fournir plus tard de l'acide chlorhydrique qui, grâce à sa volatilité, doit protéger les pains contre les moisissures aux endroits où ils sont en contact les uns avec les autres, c'est-à-dire qu'il doit y maintenir l'acide salicylique à l'état libre. L'expérience prouve, en effet, que cette addition est utile.

Nous croyons être autorisés à conclure de ces résultats que l'acide salicylique, convenablement employé, peut préserver le pain contre les moisissures et la putréfaction à l'époque des chaleurs de l'été pendant six à huit semaines et peut-être encore davantage.

Lorsque Neubauer a eu publié, dans le *Journal für praktische Chemie* (t. XI, p. 1 et suiv.), les résultats de ses élégantes recherches sur la suppression de la fermentation et sur la destruction de la vitalité de la levûre dans le vin par de petites quantités d'acide salicylique, j'ai trouvé l'occasion de rassembler des observations dans le même sens. Je les communique ici brièvement, parce qu'elles offrent peut-être quelque intérêt aux producteurs qui veulent préserver de jeunes vins contre l'arrière-fermentation et les mettre en état d'être expédiés au bout de peu de temps, ou qui veulent assurer la conservation de vins déjà mûrs.

Au printemps de cette année, j'avais prié M. Ferdinand Kimich, propriétaire et vigneron à Deidesheim (Palatinat bavarois), de m'envoyer du vin nouveau de 1874. M. Kimich hésitait à m'expédier ce vin, car il craignait qu'il ne devint trouble et filant par l'effet d'une arrière-fermentation. Ce fut l'origine de mes recherches sur ce sujet. Sans me laisser arrêter par ces craintes, je priai que l'on m'expédiât le vin en bouteilles après avoir ajouté dans chacune d'elles de petites quantités pesées par moi d'acide salicylique en poudre.

Le vin ainsi préparé arriva à Leipzig au milieu des chaleurs de l'été en parfait état de conservation; il ne présentait aucune trace de fermentation; il était clair, agréable au goût et complétement *fait*. La quantité d'acide salicylique qui exerce cette action dépend naturellement de la quantité de levûre contenue dans le vin. J'ai trouvé qu'un mélange de 0gr.1 d'acide salicylique et de 0gr.1 de sulfate acide de potasse par bouteille de 3/4 de litre de vin jeune suffisait pour empêcher l'arrière-fermentation. Il est impossible de reconnaître au goût ces petites quantités de matières ajoutées, surtout quand on a pris de l'acide salicylique chimiquement pur obtenu par cristallisation. Par l'addition de sulfate acide de potasse, on se propose d'agir sur les petites quantités de phosphates contenus dans le vin et de maintenir l'acide salicylique à l'état libre.

L'acide salicylique exerce encore une autre action sur le vin. Il détruit, paraît-il, les effets exercés par les matières qui produisent les fleurs et qui font aigrir le vin.

Depuis le mois de septembre, j'ai conservé dans des bouteilles qui avaient été fermées par des bouchons entrant sans difficulté, remplies seulement à moitié ou au quart et exposées dans une chambre chaude, diverses espèces de vin de Palatinat de 1874 auquel, pendant l'été de l'année précédente, j'avais ajouté 0gr.2 d'acide salicylique ou 0gr.1 de cet acide avec 0gr.1 de sulfate acide de potasse à l'état pulvérulent par bouteille. Aujourd'hui, c'est-à-dire au bout de quatre mois, ces restes de vin sont encore aussi clairs et aussi agréables au goût que l'été dernier. Le mélange d'acide salicylique a préservé le vin complétement de l'acidification.

L'acide salicylique, ajouté à des vins déjà faits, à l'époque où leur saveur est le plus agréable et où ils ont acquis les qualités qu'ils doivent conserver, serait donc apte à les maintenir d'une manière permanente en cet état.

Le traitement de la bière par l'acide salicylique a fourni des résultats analogues.

Les conditions à remplir sont un peu différentes pour la bière de ce qu'elles sont pour le vin. Dans ce dernier, l'acide salicylique est appelé à empêcher l'arrière-fermentation. La bière, au contraire, doit la subir. Aussi faut-il éviter de prendre une quantité de levûre assez considérable pour que la levûre en soit tuée.

En juillet 1874, j'ai mis en bouteilles de bonne bière de Leipzig, et j'ai placé ces bouteilles, au nombre de douze, debout dans ma cave. J'en ai pris la moitié et j'y ai introduit 0gr.3 d'acide salicylique par bouteille. En juillet 1874, la bière des bouteilles qui n'avaient pas été

additionnées d'acide salicylique était trouble, couverte de fleurs et tournée; la bière salicylisée, au contraire, était encore claire et agréable au goût. La bière salicylisée n'est devenue mauvaise qu'à l'automne de 1875.

Pendant ce temps on a fait aussi, dans diverses brasseries, des essais pour rendre la bière susceptible de conservation par addition d'acide salicylique. J'ai reçu dernièrement d'une de ces brasseries la nouvelle des résultats obtenus par un de mes anciens élèves du laboratoire de chimie, très-versé dans la pratique de la brasserie. En me communiquant ces résultats, il m'a autorisé à les publier.

Les essais ont été faits avec des bières obtenues par fermentation haute, brassées par la méthode anglaise. Cependant ces bières n'avaient été que légèrement houblonnées et elles avaient été fabriquées avec de pur guillage de malt à 14 pour 100 de matières extractives. On se proposait de conserver ces bières pendant quatre mois seulement. On y a introduit de l'acide salicylique en poudre à raison de 2^{gr}.5 jusqu'à 40 grammes pour 100 litres de bière; mais on a réservé un tonneau contenant la même quantité de bière dans lequel on n'a pas mis d'acide salicylique. La température de la cave de dépôt variait entre 10 et 15 degrés.

Les résultats des essais faits avec deux bières de la qualité indiquée plus haut, brassées à différentes époques, ont été réunis dans le tableau ci-dessous, qui est facile à comprendre et qui peut se passer de commentaire.

I

Bière brassée en janvier 1875.

BIÈRE	ACIDE SALICYLIQUE	ESSAYÉE EN AOUT 1875	ESSAYÉE EN DÉCEMBRE 1875
100 litres.	»	Acide.	Acide.
—	2^{gr}.5	Pas de goût particulier.	Acide.
—	5 grammes.	Bon goût, bonne qualité.	Bon goût et bonne.
—	10 —	Bonne, mousseuse et claire. Bon goût, arome agréable.	Excellente sous tous les rapports.
—	20 —	Bonne, mousseuse, claire, remplissant la bouche.	Claire, mousseuse, remplissant la bouche, excellente sous tous les rapports.
—	40 —	Presque trop jeune en goût, très-agréable.	Comme la précédente, mais remplissant encore plus la bouche et très-mousseuse.

II

Bière brassée en août 1875

BIÈRE	ACIDE SALICYLIQUE	ESSAYÉE EN DÉCEMBRE 1875
100 litres.	»	Entièrement acide.
—	2^{gr}.5	Acide.
—	5 grammes.	Agréable au goût et bonne.
—	10 —	Excellente sous tous les rapports.
—	20 —	Délicieuse, remplissant la bouche.
—	40 —	Délicieuse comme la précédente. Remplissant extraordinairement la bouche. Très-mousseuse.

On a fait trente essais de ce genre, dix avec des bières brassées en janvier 1875, et vingt avec des bières brassées au mois d'août de la même année, c'est-à-dire par la plus forte chaleur de l'été. Tous ces essais ont donné les mêmes résultats.

Mon ami en chimie, auquel je suis redevable des communications précédentes, les accompagne des observations suivantes :

« Les résultats obtenus ont été favorables au delà de toute attente, et je crois pouvoir affirmer que l'acide salicylique est bien préférable à toutes les substances employées dans le même but et notamment au sulfate acide de chaux. On peut, du reste, en ajoutant une quantité suffisante de ce dernier produit, augmenter la durée de la conservation de la bière, mais c'est au détriment du goût, qui prend une âpreté qu'il est impossible de méconnaître, et de l'arôme, qui est modifié d'une manière fâcheuse, tandis que l'acide salicylique n'affecte ni l'un ni l'autre.

« Je craignais d'abord que les bières mélangées d'acide salicylique ne devinssent fades, par suite de la mort de toute la levûre, mais il est loin d'en être ainsi. Il reste toujours assez de levûre vivante pour maintenir les bières suffisamment gazeuses. Il semble presque que l'acide salicylique, quand il agit sur de la levûre alcoolique mélangée de bactéries, ce qui a lieu dans son application à la bière, commence par tuer les bactéries avant d'attaquer la levûre alcoolique. Cette hypothèse expliquerait le fait mentionné plus haut.

La plus grande quantité d'acide salicylique qui a servi dans les essais précédents pour la conservation de la bière est de 40 grammes par 100 litres de bière ou 0gr.4 par litre. D'après les essais faits l'année dernière par le docteur E. von Meyer et par moi, essais publiés dans le tome XII du *Journal für praktische Chemie*, pages 133 et 178, une quantité un peu plus grande d'acide salicylique, 0gr.5, peut détruire l'effet de 10 grammes de levûre dans 1.000 grammes d'une solution de sucre à 12 pour 100, mais ne peut pas empêcher la fermentation par la même quantité de levûre, dans 1.000 grammes de guillage de bière, parce que le guillage contient des substances qui se combinent chimiquement avec l'acide salicylique, et parce que l'acide salicylique qui tue la levûre est l'acide libre et non pas l'acide à l'état de combinaison.

Telle est la raison en vertu de laquelle on peut concevoir que l'acide salicylique à la dose de 0gr.05 à 0gr.4, ne peut exercer aucun effet sur l'arrière-fermentation de la bière qui contient encore les éléments du guillage. Aussi peut on à bon droit être étonné des résultats que nous venons de communiquer, savoir : que ces petites quantités d'acide salicylique, dont l'influence sur le cours de l'arrière-fermentation est nulle, détruisent cependant l'effet des matières auxquelles nous attribuons l'acidification de la bière, quel que soit, du reste, le nom qu'on leur donne, celui de bactéries ou quelque autre nom que ce soit.

Il est une question qui mérite des recherches spéciales : les 10 à 20 grammes d'acide salicylique qui, introduits à l'état de poudre dans 10 à 20 grammes d'acide salycilique, s'y dissolvent peu à peu, exerceraient-ils la même influence sur la conservation de la bière si on les incorporait à ce liquide après les avoir dissous dans un peu de bière chaude? Le résultat me paraît douteux. Un autre problème encore sollicite les chercheurs : obtiendrait-on le même résultat si l'on ajoutait cette quantité d'aeide salicylique au guillage de bière, avant la fermentation?

J'ai indiqué, l'année dernière, avec le docteur E. von Meyer, dans le *Journal fur praktische Chemie*, la considération suivante : l'acide salicylique ne produisant des effets antisepiques que lorsqu'il se trouve à l'état libre, et le sang contenant des matières qui, dans le corps, se combinent chimiquement avec cet acide pendant la circulation, on pourrait recommander d'administrer l'acide salicylique en même temps qu'un acide plus fort dans les cas où, en administrant le premier intérieurement, on se propose de produire des effets antiseptiques dans le corps, ou, d'une manière générale, dans le sang. En renouvelant fréquemment les doses, on maintiendrait l'acide salicylique à l'état libre dans la circulation.

Je sais bien qu'au point de vue physiologique on peut faire et que peut-être on fait des objections contre ce conseil. Mais, selon moi, la chimie physiologique n'est pas aujourd'hui assez avancée pour pouvoir décider *à priori* si cette proposition est rationnelle ou irrationnelle, et j'estime en conséquence qu'il faut demander à l'expérience de décider.

On suppose que la diphtérie et d'autres maladies analogues sont l'effet d'une modification

anormale ou d'une décomposition du sang par des substances agissant à la manière des ferments. Si cette hypothèse est bien fondée, on est amené à conclure que, s'il existe des substances capables de rendre ces ferments inactifs, ces matières introduites dans le sang d'une manière convenable peuvent y produire cet effet.

Nous connaissons un produit de cette nature. Il est doué de propriétés antiseptiques incomparables. Administré intérieurement, il est vite résorbé et pénètre promptement dans la circulation. Il ne produit même pas d'effet fâcheux sur les organes.

Quoi de plus naturel que d'attribuer hypothétiquement à cette substance administrée à l'intérieur la propriété de maîtriser et même de prévenir nombre de maladies.

Une année et demie s'est à peine écoulée depuis que j'ai pris la liberté d'attirer l'attention des médecins sur l'acide salicylique, depuis que j'ai exprimé l'espoir de voir cet acide se signaler dans un grand nombre de cas comme un médicament actif; cet espoir a déjà été réalisé. Dès le début, on a employé l'acide salicylique pour combattre la diphtérie, notamment, et, du reste, avec des résultats divers.

Beaucoup de médecins ont obtenu des résultats extraordinairement favorables par l'emploi de l'acide salicylique contre la diphtérie; d'autres ont été moins heureux. Je serais disposé à rechercher l'une des causes de la différence de ces résultats dans ce fait que l'acide salicylique, absorbé par le malade, forme rapidement des combinaisons chimiques dans le sang du malade, surtout de celui qui a la fièvre, et qu'il perd ainsi ses propriétés antiseptiques.

Les recherches les plus récentes de plusieurs médecins ont prouvé que le corps peut absorber des doses assez considérables d'acide salicylique, obtenu par cristallisation dans de l'eau chaude alcoolisée; ces recherches ont démontré que le corps peut en absorber des quantités plus considérables que de l'acide employé encore il y a peu de temps, obtenu par une simple précipitation et par lavage, acide également blanc, mais contenant toujours des traces d'une substance résineuse d'un mauvais goût. Depuis cette constatation, on peut, sans hésitation, pour combattre la diphtérie ou certaines maladies analogues, administrer l'acide salicylique à doses bien plus considérables que celles auxquelles on s'arrêtait, sans oser les dépasser, lorsqu'on faisait usage de la combinaison imparfaitement purifiée.

Peut-être, dans les cas de ce genre, pourrait-on obtenir un résultat aussi favorable ou peut-être encore plus favorables en ajoutant des acides plus forts.

Au cours de l'été de l'année dernière, un de mes auditeurs fut atteint de diphtérie. On ne pouvait pas trouver de médecin sur-le-champ. Convaincu de l'efficacité de l'acide salicylique, je me décidai à soumettre le malade à un traitement provisoire et je lui administrai, d'heure en heure, une poudre consistant en un mélange de 0gr.3 d'acide salicylique et 0gr.2 de sulfate acide de potasse, humectée d'eau. En outre, j'ordonnai au malade de se gargariser fréquemment avec une solution aqueuse d'acide salicylique saturée. Le conseiller privé *Wunderlich*, qui entra quelques heures plus tard, fit continuer le traitement et de plus ordonna des injections répétées de la même solution d'acide salicylique sur les parties de la gorge où se trouvaient l'une près de l'autre deux ulcérations diphéritiques considérables.

Au bout de vingt-quatre heures, la fièvre, très-violente au début, avait déjà diminué, et la température du corps avait considérablement baissé. A dater de ce moment, la poudre dont j'ai parlé plus haut fut administrée au malade de deux heures en deux heures, et la nuit moins souvent encore.

La guérison suivit heureusement son cours. Les ulcérations du cou ne se multiplièrent pas et n'augmentèrent pas d'étendue; dès le troisième jour, la fièvre était insignifiante et le température du corps était presque normale. Au bout de trois semaines, Wunderlich déclara que le malade était guéri.

Faisons encore observer que toutes les personnes qui furent en contact avec le malade, et notamment la femme par laquelle il était gardé, furent astreintes à prendre plusieurs fois par jour de la poudre d'acide salicylique et de sulfate acide de potasse et qu'il n'y eut pas de contagion.

---

(1) Voir *Journal für praktische Chemie*, 1874, t. XI, p. 112, et t. XI, p. 20.

Je ne crois pas qu'il soit nécessaire, à la suite de ces expériences, de déclarer expressément ici qu'en rapportant un cas de diphtisie heureusement guéri par l'acide salicylique, je n'ai pas l'intention d'indiquer la marche à suivre pour le traitement de cette maladie. Cela serait prématuré et présomptueux, car je ne suis pas médecin et les expériences médicales ne sont pas mon fait. Je me propose seulement, comme je l'ai indiqué dans le titre de ce Mémoire, d'appeler l'attention des hommes de l'art et de les inviter à rechercher si et comment les effets antiseptiques de l'acide salicylique administré à l'intérieur peuvent être renforcés par l'addition d'un acide plus fort.

La merveilleuse propriété que possède le salicylate de soude administré à fortes doses de diminuer la fièvre dans les cas de typhus et autres ne me paraisssent pas en relation immédiate avec les effets antiseptiques que possède l'acide salicylique libre et, d'après nos connaissances actuelles, l'acide libre seulement. Il est également impossible de dire aujourd'hui comment agit l'acide salicylique lorsque, administré à doses considérables et à intervalles rapprochés, il guérit en quelques jours les malades qui souffrent de rhumatismes articulaires aigus.

Ces effets, quelle qu'en soit du reste la nature, prouvent que, parmi les applications diverses qu'a trouvées et que trouvera encore l'acide salicylique, l'emploi de cet acide comme médicament ne sera pas au dernier rang. H. Kolbe.

Leipzig, fin anvier 1876.

Emploi de l'acide salicylique contre la fermentation des sirops.

M. H. Lajoux, pharmacien à Paris, a fait quelques expériences afin d'établir la dose *minima* d'acide salicylique à employer pour empêcher, pendant la saison d'été, la fermentation dans les sirops de groseilles, de cerises, de mûres, de capillaire, de gentiane, d'ipécacuanha composé. Il a trouvé que pour conserver ces sirops, il fallait une quantité d'acide salicylique égale au $\frac{1}{1.000}$ du poids du sucre contenu dans le sirop. Les sirops avaient été placés dans des verres à expériences simplement recouverts d'une feuille de papier; la température moyenne était d'environ 17 degrés. Au bout de deux mois, ils étaient intacts, alors que les mêmes sirops, sans acide salicylique, mais placés dans les mêmes conditions, étaient complétement altérés.

Du suc de groseilles, conservé par le procédé d'Appert, a été additionné de $\frac{1}{10.000}$ d'acide salicylique et abandonné à lui-même pendant deux mois; il était trouble au bout de ce temps, mais n'avait pas subi de fermentation; son odeur et sa saveur étaient les mêmes qu'avant l'expérience. (*Journal de pharmacie et de chimie*, numéro d'août, 1876.)

LES DERNIERS PROGRÈS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. Hofmann.)

Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, 1876, livraisons de janvier, p. 28; février p. 99; mars, p. 228; avril, p. [398; mai, p. 461; juin, p. 554; juillet, p. 706, et août, p. 794.

Aluminium et ses composés. (*Suite.*)

Par M. Rud. Biedermann,
Préparateur au laboratoire de l'Université de Berlin.

Il y a lieu de s'étonner que les applications de l'aluminium soient si restreintes. Sa belle couleur, sa légèreté, son inoxydabilité à l'air et dans l'acide sulfhydrique, son innocuité pour la santé, la grande facilité avec laquelle il se laisse travailler, toutes ces propriétés si avan-

tageuses méritaient sans doute un meilleur sort, surtout depuis qu'il peut être préparé en grand par la méthode de Deville. Son prix pourrait s'abaisser notablement si on le préparait en grandes quantités. Il dépend de celui du sodium qui également serait beaucoup moins cher si la consommation en était plus considérable.

Mais c'est précisément ce qui fait défaut. L'avantage de la vaisselle en aluminium n'est pas encore assez clairement démontré pour vaincre de vieilles habitudes. A l'Exposition universelle de Londres de 1862, on voyait encore figurer un assez grand nombre d'ustensiles de cuisine en aluminium; mais les Expositions de Paris de 1867 et de Vienne ont montré que depuis quelque temps l'usage de l'aluminium a beaucoup diminué.

Au commencement, on fabriquait avec l'aluminium des objets de parure et autres articles de luxe. Le premier objet produit avec ce métal était un hochet destiné au prince impérial qui venait de naître en 1856 (1). Plus tard, la légèreté de l'aluminium le fit employer pour les tubes de lorgnettes. Dans les instruments de physique, et surtout dans les appareils délicats où il faut éviter l'inertie des grandes masses, l'aluminium remplace avec avantage les autres métaux. On en a fabriqué aussi des fourreaux de sabres, des poignées d'épées. Les aigles des drapeaux de l'armée française étaient devenus plus légers de deux kilogrammes depuis qu'on les fabriquait en aluminium. Enfin, avec du fil d'aluminium, qui peut être obtenu très-fin, on a fait des dentelles, des broderies, des passementeries. Pour tous ces usages, l'aluminium était plus avantageux que l'argent, car les objets étaient plus légers et ne se ternissaient pas.

Néanmoins, ainsi que nous l'avons déjà dit, l'usage de l'aluminium a diminué. Les bijoux en aluminium ne se voient presque plus aujourd'hui. Il ne sert plus guère que pour les instruments d'optique et de chirurgie. M. Fr. Schmitt, fabricant à Berlin, en emploie des quantités considérables pour les éclisses (attelles).

L'industrie de l'aluminium n'a cependant pas à craindre pour son existence; elle lui est assurée par les alliages du métal. L'aluminium se combine directement avec la plupart des métaux; le plus souvent la combinaison s'effectue sous l'influence d'une très-haute température pouvant aller jusqu'à la production de lumière. De petites quantités d'un métal étranger suffisent pour modifier les propriétés de l'aluminium, et réciproquement, de faibles doses de celui-ci changent les propriétés des métaux auxquels il est associé.

L'alliage de l'aluminium avec le cuivre constitue le bronze d'aluminium; il est d'une grande importance pour l'industrie. D'après Tissier, 1 pour 100 d'aluminium, ajouté au cuivre pur, en augmente considérablement la tenacité (2); le rend plus fusible et plus apte à remplir exactement les formes de manière que les moulages ne présentent plus de points creux. Le cuivre devient en même temps moins altérable par les agents chimiques; il acquiert plus de dureté sans cesser d'être aussi malléable qu'à l'état pur; il réunit ainsi toutes les propriétés du bronze et du laiton. Le couleur de l'alliage est presque rouge de cuivre.

Dans les ateliers de M. Christophle, à Paris, on fabrique des objets d'art avec un bronze d'aluminium à 2 pour 100. Ce bronze se prête bien au travail du burin et du ciseau.

Les bronzes d'aluminium proprement dits, c'est-à-dire les alliages formés de 90 à 95 pour 100 de cuivre et de 5 à 10 pour 100 d'aluminium, ont été, d'après M. R. Wagner (3), obtenus pour la première fois par M. John Percy en 1855; les travaux de M. Deville les ont fait connaître au public (4).

Ces alliages se préparent avec du cuivre pur, obtenu soit par voie galvanique, soit par l'affinage. Avec le cuivre du commerce, les alliages sont de qualité médiocre, en raison probablement du fer qu'il renferme. Si au cuivre en fusion on ajoute le neuvième de son poids d'aluminium, les deux métaux se combinent avec énergie, en donnant lieu à un développement de chaleur tel que le creuset, s'il n'est pas réfractaire au plus haut degré, se ramollit et se déforme.

---

(1) *Rapports des membres de la section française du jury international.* Paris, 1862, t. Ier, p. 104-114.
(2) *Comptes-rendus*, t. XLIII, p. 885.
(3) *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 17.
(4) *Bulletin de la Société d'encouragement*, 1864, p. 213.

M. Benzon (1) avait indiqué de préparer ces bronzes en chauffant de l'oxyde de cuivre ou du cuivre métallique très-divisé avec de l'alumine et du charbon animal. Les expériences de M. Bolley (2) et celles de M. K. List (3), à la fonderie royale d'Augsbourg, ont montré que ce procédé n'est pas réalisable. L'alumine n'est pas réduite à la température de fusion du cuivre.

M. Evrard (4) prépare le bronze d'aluminium par une méthode indirecte. Il fait réagir le cuivre sur de la fonte de fer alumineuse que l'on obtient par un procédé dû à M. Benzon (v. plus loin). Il agite fortement le mélange des deux métaux fondus. Le cuivre retire au fer tout l'aluminium et se combine avec lui. Le bronze ainsi formé, plus lourd que la fonte, se sépare au fond du creuset.

Le bronze, composé de 90 parties cuivre et de 10 aluminium, est d'abord très-fragile; mais par une refonte répétée sa solidité et sa tenacité augmentent. On s'assure qu'il possède ces propriétés au degré nécessaire, en essayant à la forge un échantillon après chaque fusion. Deux ou trois fusions suffisent ordinairement. Il est probable qu'elles diminuent légèrement la quantité d'aluminium dans l'alliage.

M. Morin (5) considère le bronze d'aluminium comme une combinaison chimique des deux métaux constituants. Il se fonde sur les raisons suivantes : l'appréciation stéchiométique indique une dose d'aluminium un peu inférieure à 10 pour 100. Si, dans l'alliage à 10 pour 100 d'aluminium, on sépare l'excès de ce métal, les propriétés du bronze ne sont plus modifiées par une fusion répétée. On obtient des alliages homogènes avec 5,7 $^1/_2$ et 10 pour 100 d'aluminium; au contraire, tandis qu'avec 6, 7, 8 pour 100 on a un mélange métallique, dans lequel on distingue facilement de l'aluminium non combiné. Si l'on plonge une barre d'aluminium dans du cuivre fondu, il se produit un abaissement de température si considérable que le cuivre se solidifie dans presque toute sa masse; si l'on agite ensuite la faible portion de métal restée liquide, elle s'échauffe à mesure que la combinaison s'effectue et propage sa chaleur dans toute la masse métallique qui est portée au rouge blanc et devient beaucoup plus chaude qu'elle ne l'était avant l'expérience. Il y a donc eu combinaison chimique. Enfin, en martelant un morceau de bronze d'aluminium chauffé à une température voisine de son point de fusion, il se brise et les fragments présentent une structure cristalline. Les cristaux ont la même composition que le morceau entier; il n'y a donc pas eu séparation des métaux, comme cela a lieu dans beaucoup d'alliages dont les métaux constituants se séparent vers leur point de fusion, par suite de leur fusibilité inégale.

Les bronzes d'aluminium, dans lesquels ce métal entre dans la proportion de 5 à 10 pour 100, ont une couleur qui est presque celle de l'or. Le bronze à 10 pour 100, a la couleur verte de l'or allié à l'argent. Ces bronzes prennent un très-beau poli et donnent des moulages parfaits; ils sont aussi faciles à ciseler et à forger. M. Strange a publié un mémoire étendu sur les propriétés des bronzes d'aluminium à 10 pour 100 (6).

D'après les expériences exécutées par M. Anderson dans la fonderie de canons de Wolwich, le coefficient de résistance des bronzes d'aluminium à la déchirure est de 5,329 kilogrammes par centimètre carré (chiffre moyen). La fonte d'acier de moyenne qualité se déchire sous une charge de 5,825 kilogrammes par centimètre carré (l'acier Krupp sous 5,243 kilogrammes); le coefficient du bronze à canon est de 5,552 kilogrammes. Comme résistance à la compression, M. Anderson a trouvé qu'un poids de 1,484 kilogrammes par centimètre carré a produit un effet à peine sensible, l'empreinte était de $0^{mm}.127$. Sous une charge de 9,642 kilogrammes, l'échantillon fut fortement déformé : ses dimensions étaient de 15 millimètres en diamètre et en hauteur. L'alliage peut être formé à des températures atteignant le rouge le plus sombre, et voisines du point de fusion; c'est là une différence essentielle avec le laiton.

---

(1) *Rep. of patent inventions*, août 1859, p. 130. — *Wagner's Jahresbericht*, 1857, p. 9.
(2) *Schweizer pol. Zeitschr.*, 1860, p. 16.
(3) Progr. de Prov. *Gewerbeschule zu Hagen*, 1860, et *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 23.
(4) *Bulletin de la Société chimique*, 1867, p. 136.
(5) *Génie industriel*, 1864, p. 167.
(6) *Génie industriel*, novembre 1863, p. 291, et *Chemical News*, mai 1863, p. 220.

MM. Strange et Stimms ont essayé aussi le bronze d'aluminium au point de vue de la rigidité ou résistance aux efforts de flexion. Ils ont trouvé les résultats comparatifs suivants :

Laiton	2.22
Bronze à canons	0.15
Bronze d'aluminium	0.05

La rigidité du bronze d'aluminium est donc trois fois plus grande que celle du bronze à canons ; elle est 44 fois supérieure à celle du laiton.

D'après les mêmes expérimentateurs, les changements de température sont aussi moindres dans le bronze d'aluminium que dans celui à canons et surtout que dans le laiton.

Les fontes de ce bronze se travaillent plus facilement que l'acier. Enfin, le bronze d'aluminium peut être gravé, laminé, et il résiste mieux aux influences de l'atmosphère que les bronzes ordinaires, le laiton, l'argent, la fonte de fer et l'acier.

D'après M. Bell, à Newcastle, les poids spécifiques des bronzes d'aluminium à 3, 4, 5 et 10 pour 100 sont respectivement 8.691 8.621, 8.369 et 7.689.

En raison de ses excellentes propriétés, le bronze d'aluminium se prête à une foule d'applications. Il est de beaucoup préférable à tous les métaux pour la fabrication des instruments de précision de toute nature : instruments de physique, de géodésie, d'astronomie. Il est très-employé pour les objets d'art, les articles de parure, de luxe et pour la bijouterie. On en fait aussi divers objets de ménage, des robinets, des cendrières.

On a fait en bronze d'aluminium des canons de fusils et de pistolets, et même des pièces d'artillerie. Et ce n'est pas se hasarder beaucoup que de supposer que c'était principalement en vue d'une application à l'artillerie que Napoléon III s'était si vivement intéressé à l'industrie de l'aluminium. Le prix de ce bronze s'oppose encore à son emploi pour la fabrication d'armes sur une grande échelle.

M. Morin (1) fournit des bronzes d'aluminium aux prix suivants :

Bronze avec	10	pour 100	d'aluminium à.....	15 francs	le kilogramme.
—	7 1/2	—	—	12 fr. 50 c.	—
—	5	—	—	10 francs	—

Ces bronzes sont quatre à cinq fois plus chers que le bronze d'étain. Mais pour les objets où le prix du métal disparaît devant les frais de l'exécution, comme c'est le cas pour les instruments de physique, etc., le bronze d'aluminium est employé avec des avantages incontestables.

En Angleterre on emploie des casseroles en bronze d'aluminium pour la préparation des confitures et de gelées de fruits acides. MM. Morin et Comp. fabriquent des navettes de tisserand en bronze d'aluminium, qui ne s'oxyde pas comme l'acier. M. Cambrieu (2) recommande ce bronze pour les caractères d'imprimerie. Avec des lettres en bronze d'aluminium on pourrait, selon lui, imprimer cinquante fois plus qu'avec les lettres ordinaires qui sont formées d'un alliage de plomb et d'antimoine.

M. Hulot (3) emploie des plaques en bronze d'aluminium pour les poser sous les feuilles de timbres-poste pendant que la machine y pratique les trous destinés à rendre plus facile de séparer les timbres. M. Lange (4) fabrique des ressorts de montres avec un bronze d'aluminiun renfermant 5 parties aluminium et 90 parties cuivre, ou 100 parties aluminium et 5 parties argent. Ces ressorts ont de grands avantages sur ceux en acier ; ils ne se rouillent pas, ne sont pas magnétiques ; ils sont aussi moins fragiles, très-durs et élastiques.

Pour souder le bronze d'aluminium on ne peut pas se servir de la soudure tendre ordinaire. M. Hulot (5) emploie un alliage de la soudure ordinaire (étain et plomb) avec 50.25 ou 12.5 pour

(1) *Génie industriel*, 1864, p. 167.
(2) *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 22.
(3) *Comptes-rendus*, t. LXIV, p. 1097.
(4) *Deutsche Industrie Zeitung*, 1873, p. 438.
(5) Comparer *Moniteur scientifique*, 1867, p. 532.

100 d'amalgame de zinc. M. Cholet (1) procède autrement. Il fait un placage avec 10 parties de bronze d'aluminium et 1 partie de cuivre. Le tout est comprimé à chaud et laminé en feuilles ; le bronze d'aluminium, à la couleur d'or, forme la face apparente de l'objet, et le cuivre, formant le revers, est destiné à recevoir la soudure d'étain. Au lieu du placage, on peut fixer sur le bronze une couche de cuivre par la galvanoplastie.

Outre le cuivre, l'aluminium s'allie aussi avec la plupart des autres métaux.

Avec le *plomb*, il se combine moins bien que le fer. C'est ce qui a suggéré à M. R. Wagner (2 l'idée d'appliquer l'aluminium à l'extraction de l'argent du plomb de liquation.

Un alliage de 100 parties aluminium et 5 parties *argent* joint aux propriétés de l'aluminium pur une dureté plus grande et prend un très-beau brillant par le polissage. Un alliage formé de 5 parties aluminium et 100 parties argent est presque aussi dur que l'argent monnayé, mais il a sur lui l'avantage de ne pas renfermer de métal vénéneux et ternissant l'éclat de l'argent. Aussi en a-t-on proposé l'emploi à cet usage.

Le billon en aluminium pur, en raison de sa légèreté, rendrait impossible toute méprise dans l'échange, ainsi que toute falsification. Mais, outre que la valeur intrinsèque de l'aluminium irait en diminuant à mesure qu'il serait employé en plus grande quantité, il y a encore cet obstacle à l'introduction de monnaies d'aluminium, que le public est trop habitué à cette idée qu'un métal qui a de la valeur doit avoir aussi du poids.

L'aluminium allié à 4 pour 100 d'argent est employé par M. Sartorius, à Gœttingue, à la confection des fléaux de balances de précision; ces instruments sont d'excellente qualité, en raison de la légèreté et de l'inaltérabilité de ce métal.

L'alliage de 99 parties *or* et 1 partie aluminium est très-dur, mais il est en même temps dilatable et facile à travailler; sa couleur est celle de l'or vert. 90 parties or et 10 parties aluminium fournissent, au contraire, un alliage blanc et cassant.

Parmi les alliages de l'aluminium avec l'*étain*, il faut noter celui avec 7 pour 100 d'aluminium, qui se laisse travailler et polir; mais il ne se prête pas au moulage, car lorsqu'on le fond, une partie de l'étain se sépare du reste du métal.

Un alliage avec 3 pour 100 de *zinc*, est, d'après Debray, plus dur que l'aluminium pur, mais aussi dilatable et aussi brillant que lui.

Un millième de *bismuth* rend l'aluminium fragile comme du verre (Tissier).

Avec le *mercure*, l'aluminium ne se combine pas d'une manière directe; il est nécessaire, d'après Tissier, de l'humecter avec une solution alcaline. L'amalgame formé est très-cassant, l'aluminium qui en fait partie s'oxyde facilement à l'air, décompose l'eau, et se comporte, sous tous les rapports, comme les métaux alcalino-terreux.

MM. John et Hinze (3) ont observé que de l'aluminium qui a été frotté sur du cuir imprégné de mercure, s'est transformé, par oxydation, en alumine. Il est possible que, là aussi, il se soit formé d'abord un amalgame d'aluminium.

Les alliages de l'aluminium avec le *fer* ont une dureté extraordinaire. Celui formé par 24.5 parties aluminium et 75.5 parties fer est d'un blanc d'argent, inaltérable dans l'atmosphère. En le traitant par l'acide sulfurique étendu, le fer se dissout et l'aluminium reste.

M. Benzon (4) a pris un brevet pour un procédé par lequel il prépare des alliages d'aluminium et de fer, en calcinant un mélange d'alumine, de charbon et de fer ou d'oxyde de fer. Une faible addition d'aluminium (8 pour 1000) donne à l'acier toutes les qualités du meilleur *Bombay-wood*.

Les alliages de l'aluminium avec les autres métaux n'ont qu'un intérêt purement scientifique.

Les composés de l'aluminium qui sont employés en grandes quantités pour les besoins de l'industrie sont les suivants: divers silicates d'alumine, l'outremer, l'alun, le sulfate et l'acétate d'alumine, l'aluminate de sodium. Ces corps sont des produits de fabrication de la

---

(1 *Génie industriel*, octobre 1868, p. 219.

(2) *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 24.

(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. Berlin, 1874, p. 1498.

(4) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLIII, p. 356. — *Monit. industr.*, 1859, n° 2729,

haute industre chimique; nous faisons abstraction, pour le moment, d'autres composés tels que l'hyposulfite et l'hypochlorite d'alumine, dont l'usage se fait sur une moins grande échelle. Parmi les corps que nous venons d'énumérer, le silicate d'alumine forme la base de la fabrication des briques et de celle des poteries, des faïences et des porcelaines; il en sera question dans des articles spéciaux de ce Rapport; l'outremer sera également décrit à part. Nous nous occuperons ici des autres composés mentionnés.

Les matériaux qui servent à leur préparation sont très-abondamment répandus dans la nature; on peut les diviser, avec R. Wagner, en quatre groupes:

I. — Le premier groupe comprend les corps naturels qui renferment de l'aluminium, du potassium et de l'acide sulfurique, c'est-à-dire tous les éléments nécessaires à la fabrication de l'alun. A ce groupe appartiennent les aluns naturels, l'alunite et quelques schistes alunogènes.

II. — Le second groupe est formé par des minéraux qui ne renferment que des éléments de la fabrication du sulfate d'alumine (silicates d'alumine et pyrites), et dans lesquels il n'entre pas de sel alcalin. Tels sont la plupart des schistes alumineux, les terres et les minerais d'alun des terrains houillers.

III. — Dans le troisième groupe se trouvent les composés d'alumine qui ne contiennent ni acide sulfurique, ni sels de potasse. Les argiles, la cryolithe, la bauxite et un produit artificiel, les scories des hauts-fourneaux, font partie de ce groupe.

IV. — Dans le quatrième groupe, enfin, il faut ranger les corps qui, comme le feldspath, renferment de l'aluminium et du potassium, et point d'acide sulfurique.

Groupe I. — L'alun de potasse naturel n'est jamais pur; il est toujours mélangé de sel capillaire ($Al^2 3SO^4 + 18H^2O$), souvent aussi il passe à l'état d'alun de manganèse et d'alun de protoxyde de fer. Il ne se rencontre que dans les contrées volcaniques, où il a été formé par la réaction de l'acide sulfureux sur des roches trachyteuse et des laves qui renferment de l'alumine et de la potasse. Ce n'est qu'à Naples et en Sicile que l'on produit de l'alun, en quantité notable, avec ce corps. Il se trouve aussi dans les environs de Saarbruck, dans les gangues des gisements de houille. Un alunate de potasse de Puzzuoli, analysé par Dufrenay (1), a présenté la composition suivante:

Acide sulfurique	45.67	pour 100.
Alumine	3.27	—
Sesquioxyde de fer	28.09	—
Potasse	5.47	—
Eau	15.77	—

Un alun naturel, plus important que le précédent, c'est *l'alunite*, qui forme la partie essentielle de la *roche aluneuse*. Sa formation est due à l'action de l'acide sulfureux, ou de l'acide sulfhydrique en présence de la vapeur d'eau, sur le trachyte, qui est un produit volcanique plus ancien, riche en feldspath.

La roche aluneuse est composée essentiellement d'un mélange à structure grenue et cristalline d'alunite et de quartz, auxquels s'ajoutent souvent des pyrites, de l'oxyde de fer, des oxydes de manganèse, etc., qui colorent la roche en jaune, en brun ou en rouge. La roche aluneuse de Tolfa, par exemple, renferme, d'après une analyse de Klaproth,

Silice	56.5	pour 100.
Acide sulfurique	16.5	—
Alumine	19.9	—
Potasse	4.0	—
Eau	3.0	—

Les principales localités où l'on trouve la roche aluneuse sont les suivantes: Tolfa, près

(1) Rammelsberg. *Handbuch der Mineral Chemie*, 1860, p. 285.

Civita-Vecchia, Montioni, dans le duché de Piombino, Muzsaly, Munkacz, Tokay, Beregszaz, en Hongrie; les îles de Milo, d'Argentina et de Nipoligo, dans l'archipel grec; le Mont-d'Or, en Auvergne; Samsin, dans l'Asie Mineure.

La composition de l'alunite, séparée des autres éléments de la roche, est résumée dans les analyses ci-dessous. Les deux premières sont dues à M. A. Mitscherlich, la troisième à M. Gautier-Lacroze.

	1 Tolfa.	2 Munsaly.	3 Mont-d'Or.
Alumine	36.83	39.15	23.53
Potasse	8.99	10.67	5.69
Soude	1.84	.....	.....
Baryte et chaux	0.99	0.68	Fe^2O^2 1.93
Acide sulfurique	38.63	36.93	25.55
Eau	12.22	12.57	10.00
Silice	.....	12.57	24.66
Soufre	.....	.....	7.33

D'après les recherches de Mitscherlich, Rammelsberg, Cordier et autres, l'alunite est une combinaison, insoluble dans l'eau, d'alun ordinaire et d'hydrate d'alumine; sa formule est $K^2SO^4.Al^2 3SO^4 + 2Al^2(OH)^6$. L'alunite romaine et l'alunite hongroise, dont la composition d'ailleurs est identique, se distingueraient l'une de l'autre par ce que la première renfermerait 24 équivalents d'eau, tandis que la seconde n'en contiendrait que 6.

Groupe II. — Le schiste alumineux est une roche qui est surtout répandue dans le terrain silurien et dévonien. C'est un schiste argileux pénétré intimement par de la pyrite très-divisée, et colorée en gris noir par des bitumes et des matières charbonneuses; il est tantôt d'un aspect terne, et tantôt d'un vif éclat métallique, il renferme des débris d'êtres organisés et, en petite quantité, des carbonates de chaux et de magnésie. Il est quelquefois intimement mélangé de feldspath, il contient alors de la potasse, ce qui devrait le faire ranger dans le groupe précédent, mais la quantité de potasse qu'on y trouve est très-faible, elle est surtout insuffisante pour transformer en alun tout le sulfate d'alumine résultant du traitement de la roche par l'acide sulfurique.

Forschhammer considère ce schiste comme provenant de l'altération de diverses sortes de fucus; le sulfate de potasse de ces végétaux a été réduit à l'état de sulfure, qui a précipité les sels de fer de l'eau de mer à l'état de pyrite sulfureuse. Celle-ci a formé un mélange intime avec l'argile et les débris organiques riches en charbon. — Dans les schistes alumineux de la Suède on a trouvé de l'iode.

Le schiste forme dans certaines localités des gisements considérables. Les plus connus sont ceux de la Suède, de Lautenthal, de Grafenthal, en Turinge, de Saalfed, dans le Bas-Rhin, de la Forêt-des-Pins, en Silésie, de Whitby, en Angleterre, de Hurlet et de Campsie, près de Glasgow, de l'Ural, du Maryland, de l'Amérique du Nord, etc.

La *terre alunée* a une composition analogue à celle du schiste, mais elle est moins riche en silice; elle a une consistance terreuse, molle, facile à broyer, sa couleur est d'un brun foncé, en raison de la grande quantité de matières charbonneuses qu'elle renferme. On la rencontre ordinairement dans les mines de lignite; elle est superposée à cette dernière, ou bien elle forme, entre les filons de lignite, des couches souvent considérables.

Elle est formée, en grande partie, par de la lignite argileuse ou par de l'argile bitumineuse mélangées souvent de sable et de mica. D'après les recherches de M. H. Muller, cette argile renferme du fer à l'état de pyrite et d'humate, et contient, en outre, une quantité notable de soufre natif, pouvant être extrait par le sulfure de carbone. Ces corps se trouvent mêlés à la terre aluneuse dans un état de division tel, qu'ils n'y peuvent être distingués par le microscope; il n'est pas possible non plus de les séparer par la pulvérisation et le lavage.

La terre aluneuse se trouve dans plusieurs localités de la partie basse de l'Allemagne du

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIII, p. 455, et *Comptes-rendus*, t. LVII, p. 362.

Nord : à Freienwalde, sur l'Oder, et sur d'autres points de la Marche ; à Muskau, dans la Haute-Lusace. Dans la vallée de Mulde, il en existe un dépôt qui, depuis trois siècles, fournit la matière première à la fabrique d'alun de Schwemsal, près Duben. L'analyse de la terre alumeuse de cette dernière localité a été faite par M. Müller (1) :

Matières organiques et eau	34.628
Silice	33.342
Acide sulfurique (à l'état de gypse)	0.270
Soufre	2.652
Sesquioxyde de fer	2.529
Alumine	18.733
Chaux	1.159
Magnésie	1.081
Potasse et soude	1.969
Pyrite de fer (FeS^2)	2.746

Groupe III. — Les corps de ce groupe ne renfermant ni acide sulfurique, ni sels de potasse, il est nécessaire, pour les transformer en alun, de leur ajouter ces matières. Ces corps néanmoins sont, pour la fabrication de l'alun et des composés aluminés en général, d'une aussi grande importance que ceux des groupes précédents. Les principaux membres du troisième groupe de matériaux alunogènes sont l'argile, la cryolithe, la bauxite et les scories des hauts-fourneaux.

Sous le nom d'*argile*, on désigne un grand nombre de matières terreuses qui forment avec l'eau une masse plastique et dont, en raison de cette propriété, on fabrique des briques et des poteries.

L'argile est constituée essentiellement par un silicate d'alumine hydraté. Souvent 1 molécule d'acide silicique y est combinée avec 1 molécule d'alumine et 2 molécules d'eau, et à cette combinaison se trouvent joints mécaniquement 1 à 15 pour 100 de silice. Cependant, d'après Brongniart et Malaguti, l'argile doit avoir pour formule $2\,Al^2O^3.3\,SiO^2.4\,H^2O$. Dans cette composition, une plus ou moins grande partie d'alumine est ordinairement remplacée par de l'oxyde de fer. Enfin d'autres éléments moins importants et qu'il est inutile d'énumérer se trouvent également mélangés à ces éléments principaux.

L'argile n'est pas un corps de formation première ; c'est un produit de décomposition de divers minéraux renfermant du silicate d'alumine, notamment des feldspaths, des micas, etc. Par l'action de l'eau à une température élevée et sous une forte pression, le feldspath se décompose en argile, en silicate de potasse et en silice. Dans la nature, la destruction du feldspath a lieu de la même manière ; mais elle est opérée par l'atmosphère sans intervention d'une haute température, ni d'une pression considérable ; celles-ci sont remplacées par un autre agent, l'acide carbonique de l'air, qui agit en vertu de ses propriétés chimiques. Le mode de décomposition du feldspath peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\underbrace{2\,Al^2O^3.2\,K^2O.12\,SiO^2}_{\text{Feldspath.}} + 4\,H^2O + 2\,CO^2 = \underbrace{3\,Al^2O^3.SiO^2.4\,H^2O}_{\text{Matière argileuse.}} + \underbrace{2\,K^2CO^3}_{\text{Carbonate de potasse.}} + \underbrace{9\,SiO^2}_{\text{Acide silicique.}}$$

L'argile de cette origine se trouve rarement à l'endroit même de sa formation. Le kaolin est une des argiles qui forment exception, qui ne changent pas de place, et que l'on retrouve là où elles ont été produites. Mais, en général, l'argile est transportée par les eaux sur des points éloignés de ceux qu'ils ont primitivement occupés. C'est ainsi qu'ont été formés les nombreux gisements d'argile ordinaire appelée aussi argile *plastique*. Pendant ce transport, l'argile peut se mêler à diverses substances qu'elle rencontre sur son chemin : fragments de quartz, de feldspath, de micas, de pyrites, de bitumes, de carbonate de chaux et de magnésie, d'alcalis, oxyde de fer, substances dont la présence a pour effet d'imprimer à l'argile divers caractères qui en forment autant de variétés, dont la valeur dans l'industrie est fort inégale.

Une variété d'argile que met en œuvre la fabrique d'alun de M. Fikentscher, a Zwickau, et dont les carrières fort étendues se trouvent non loin de cette localité, est ainsi composée :

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXI, p. 257.

Alumine	27.0
Silice	66.0
Oxyde de fer	3.0
Potasse	2.0
Chaux et magnésie	0.8
Eau	1.2

Un corps qui joue un rôle considérable dans l'industrie des composés aluminés, c'est le minerai groënlandais la *cryolithe*, $Al^2Fl^6.6\,NaFl$. L'éditeur de ce Rapport a reçu de M. Alfred Benzon, à Copenhague, un mémoire détaillé sur la cryolithe et son industrie. La cryolithe intéresse à un haut degré les fabricants d'alun et de soude; elle est en outre d'une grande importance pour la chimie, la minéralogie, la géologie et même pour la géographie. On nous saura donc gré de reproduire aussi fidèlement que possible le travail de M. Benzon, que l'on trouvera plus loin, faisant suite à cet article. (Voir notre prochain numéro.)

En attendant que nous arrivions à ce minerai du Nord lointain, nous allons parler d'un minerai plus rapproché de nous, la bauxite, dont l'introduction dans l'industrie est encore plus récente que celle de la cryolithe.

La *bauxite* est un minerai particulier, mais dont la composition est très-variable. Elle est intermédiaire entre le diaspore et l'hématite rouge. A mesure que sa proportion d'oxyde de fer augmente, sa couleur passe du blanc au brun. La bauxite a été découverte en France, près de Baux. Dans les départements du Var et des Bouches-du-Rhône, de nombreux gisements de bauxite s'étendent, sur un espace de 150 kilomètres, depuis Tarascon jusqu'à Antibes. Quelques-uns de ces dépôts ont une épaisseur de plusieurs douzaines de mètres (1). D'après M. Daubrée (2), il existe des carrières de bauxite dans les départements de l'Hérault et de l'Ariége. D'importantes carrières de ce minerai se trouvent aussi dans la Carniole, sur la Save, près de Wochein, où elles ont été découvertes par M. Fleckner (3), et près de Feistritz dans la Haute-Carniole. De la première de ces deux localités, la bauxite tire aussi le nom de *wocheinite* sous lequel on la désigne quelquefois. La bauxite se rencontre encore près Belfast et Arnim, en Irlande, dans les Calabres, au Sénégal, etc. En France et en Irlande, la bauxite se présente sous une forme compacte et oolithique; dans la Carniole, elle a une structure terreuse.

Les analyses suivantes donneront une idée de sa composition, notamment de la variation qu'y subit la proportion entre l'oxyde de fer et l'alumine.

	a.	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*	*f.*	*g.*
Alumine	60	75	63.16	72.87	44.4	54.1	64.6
Oxyde de fer	25	12	23.55	13.49	30.3	10.4	2.0
Silice	3	1	4.15	4.25	15.0	12.0	7.5
Potasse et soude	..	..	0.79	0.78	....	....	....
Eau	12	12	8.34	8.50	9.7	21.9	24.7

a. } Bauxite de Baux; chiffres moyens. Henri
b. } Sainte-Claire Deville (4).
c. Wocheinite foncée;
d. Wocheinite claire, analysées par Ed. Drechsler (5).
e. Bauxite de Feitstritz rouge brun;
f. — — jaune;
g. — — blanche, analysées par G. Schnitzer (6).

(1) *Revue universelle des mines*, 1863, t. XIV, p. 387.
(2) *Verhandlungen de Œsterr. geolog. Reichsanstatt*, 1870, p. 165.
(3) *Deutsch. geolog. Ges.*, t. XVIII, p. 181.
(4) *Annales de chimie et de physique*, t. LXI, p. 309.
(5) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCIII, p. 479.
(6) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXVI, p 329.

La bauxite renferme, en général, des traces de chaux, de magnésie, d'acide sulfurique, d'acide titanique et vanadique.

On peut supposer que, parmi les divers minerais d'oxydes de fer, il doit s'en trouver d'assez riches en alumine pour pouvoir être considérés comme de la bauxite.

Les *scories des hauts-fourneaux* sont depuis quelque temps employées fréquemment à la fabrication de l'alun et d'autres composés alumineux. Pour être admises à cet usage, elles ne doivent pas contenir moins de 20 pour 100 d'alumine. On utilise encore, pour la préparation de l'alun, les phosphates d'alumine obtenus, comme produits secondaires, dans la déphosphorisation des minerais de fer d'après le procédé Jacobi. Les opérations que l'on fait subir à ces matières seront décrites plus loin.

Groupe IV. — Les corps qui composent ce groupe renferment, en proportions suffisantes, de l'aluminium et du potassium, et ne manquent pour être transformés en alun que l'acide sulfurique qu'il est nécessaire de leur ajouter. Parmi ces corps, le plus important est le feldspath, et notamment la variété de ce minerai appelée *orthoklaz*, et dont la composition est représentée par la formule $K^2Si^3O^7 + Al^2Si^3O^9$. Le feldspath et les autres roches semblables sont très-répandus dans la nature. Cependant l'industrie de l'alun et celle de la potasse en font rarement usage. C'est que la première trouve, pour satisfaire à ses besoins, des corps aussi abondants et moins difficiles à la transformer; quant à l'industrie des sels de potasse, des sources nombreuses, parmi lesquelles les plus importantes sont les mines de Stassfurt, lui fourniront encore longtemps ses matières premières.

PRÉPARATION DES COMPOSÉS ALUMINÉS. — ALUN

Parmi les composés aluminés qui intéressent l'industrie, l'alun occupe le premier rang. Le mot *alun* est un nom collectif qui sert à désigner toute une classe de sels solubles isomorphes, qui tous cristallisent en octaèdres réguliers avec 24 molécules d'eau. Généralement, par le mot *alun* employé seul, on entend l'alun de potasse dont la composition est $K^2SO^4.Al^2 3SO^4 + 24H^2O$. Dans cette formule, les divers éléments peuvent être remplacés par d'autres qui leur sont isomorphes : ainsi au potassium peuvent se substituer le sodium, l'ammonium, le thallium, le fer (ferrosum), etc.; l'aluminium peut être remplacé par le fer (ferricum), le manganèse, le chrome; l'acide sulfurique, par les acides sélénique, chromique, manganique. Mais au point de vue industriel, les seuls aluns importants sont l'alun de potasse de la formule ci-dessus, et l'alun d'ammoniaque $(AzH^4)^2SO^4.Al^2 3SO^4 + 24H^2O$; l'alun de soude a peu de valeur. Dans ces derniers temps on emploie souvent, à la place de l'alun, le *sulfate d'alumine* et l'*aluminate de sodium*.

1° *Préparation au moyen de l'alun de potasse naturel* (1). — En raison de la rareté de ce minerai, il ne s'en fabrique que des quantités d'alun relativement peu considérables. A Solfatare, on lessive la lave alumineuse dans des casseroles de plomb, pour les affranchir de la marne; les casseroles, de $0^m.78$ de profondeur et de diamètre, sont placées sous un abri et enfoncées dans la terre. Pour les chauffer, on profite de la température du sol qui, dans ces localités atteint 40 degrés. La solution claire, évaporée à cristallisation, fournit de l'alun, que l'on fait recristalliser une seconde fois pour le débarrasser des traces d'une vase rougeâtre qui y adhère. C'est l'*alun napolitain*, il est très-recherché à cause de sa grande pureté.

2° *Préparation au moyen de la roche aluneuse et de l'alunite.* — Ces matériaux sont relativement purs, et leur transformation présente moins de difficulté que celle des schistes, de la terre alunée et des minerais alunifères. L'opération consiste à calciner l'alunite à une température modérée. On expose le produit de calcination à l'air, où il s'effleurit, puis on le lessive dans l'eau; on filtre la solution, on concentre et on fait cristalliser.

En Sicile, on exécute la calcination d'une manière très-simple : on fait un tas avec de l'alunite concassée en fragments, et on y mêle du combustible auquel on met le feu; on régularise

(1) Comparer ce Rapport, p. 615.

la cuisson en pratiquant quelques ouvertures par lesquelles s'établit le tirage, et en comblant toutes les autres issues.

A Tolfa, on calcine l'alunite dans un four à manche, semblable aux fours à chaux.

Nous devons à M. J. Blumenwitz (1) une description détaillée de la fabrication d'alun, telle qu'elle se pratique dans la seigneurie de Munkacz, en Hongrie. La calcination s'y fait aussi dans des fours circulaires analogues aux fours à chaux, et rétrécis vers leur partie supérieure. Les fours ont une hauteur de 6 pieds à partir du gril, leur diamètre supérieur est de 5 pieds, et leur capacité d'environ 95 pieds cubes, de sorte qu'ils peuvent contenir 85 à 100 quintaux de pierres brutes. Le revêtement intérieur est en grès refractaire ; le gril est formé de longues pièces du même grès.

Avec les plus grosses parmi les pierres à calciner on construit, sur le gril, une voûte en plein cintre, puis on remplit le four avec les autres pierres. Afin de ménager à la flamme un tirage convenable, on emploie des fragments assez volumineux ayant de $^1/_4$ à $^1/_3$ de pied cube.

D'après les communications de M. C. M. Kurtz (1), le même procédé de grillage est employé aussi à Montioni, où, depuis le règne de Napoléon Ier, on exploite une alunite dure et d'une grande pureté.

Par l'effet de la calcination, il se produit dans l'alunite une sorte de désagrégation, un changement dans son état de cohésion, et l'hydrate d'alumine se décompose en alumine et en eau. Ce changement s'opère déjà à une température modérée, qui est encore fort éloignée du rouge. Lorsque le rouge est atteint, la décomposition est plus avancée, le sulfate d'alumine est décomposé en alumine, en acide sulfurique, en acide sulfureux et en eau. Une température plus élevée encore aurait pour conséquence la décomposition du sulfate de potasse. Il est nécessaire de veiller à ce que la chaleur du four ne dépasse pas une certaine limite, car il faut éviter avec soin le dégagement d'acide sulfureux, dont la présence, d'ailleurs, est facile à reconnaître. Sans ces précautions, l'alunite serait complétement brûlée, et l'eau n'aurait plus d'action sur elle.

Les pierres étant volumineuses et la température maintenue aussi basse que possible, toute la charge du four ne peut être complétement calcinée en une seule fois. Après une première cuisson, on soumet donc les pierres à un triage. Celles dont la calcination est complète sont devenues plus légères et plus poreuses, de sorte qu'il est facile de les distinguer de celles dont le grillage est encore imparfait. On sépare ces dernières, et on les remet de nouveau dans le four, mélangées avec des pierres brutes. Après sa calcination complète, la pierre présente une différence de poids de 30 à 35 pour 100 avec la pierre non calcinée. La durée de la calcination est de six à huit heures. Un quintal d'alunite brute exige, comme dépense en combustible, de 18 à 22 livres de bois de chêne sec.

La désagrégation, incomplétement opérée par le grillage, s'achève par l'efflorescence du produit calciné. Cet état a pour effet de rendre parfaite l'absorption par l'eau de tous les éléments solubles. On dispose les pierres calcinées en tas, de 3 à 4 pieds de hauteur, que l'on fait plus bas en été, et plus élevés en hiver. Dans l'espace de six à huit semaines la masse est complétement transformée en poussière. Les pierres non décomposées sont éliminées. Le printemps et l'automne sont les saisons les plus favorables pour l'efflorescence, car ces deux époques de l'année sont en même temps chaudes et humides. Si le temps est sec, il faut abondamment arroser les pierres.

Lorsque la pierre calcinée s'est ainsi réduite en une sorte de farine humide, on la lessive dans l'eau chaude. A Tolfa, Montioni et Civita-Vecchia, ce lessivage se fait dans des chaudières plates dont le fond est en cuivre et la partie supérieure en briques. A Munkacz, on lessive dans des vases ayant 18 pouces de profondeur et 3 toises de longueur, dans lesquels on introduit 3 à 4 pieds cubes de la masse pulvérisée, et 4 à 5 cruches d'eau. On remue fortement le contenu des vases pendant une demi-heure, temps au bout duquel toute la partie soluble est absorbée par l'eau ; quant aux éléments insolubles, silice et résidu argileux, on

(1) *Die Alannfabrication*. Wien, 1868.

(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCX, p. 358.

les laisse se déposer au fond; ils peuvent être utilisés comme matière à briques réfractaires ou à la fabrication des poteries ordinaires.

A Montioni, les chaudières d'extraction, profondes de 3 mètres et larges de 2 mètres, reçoivent 700 kilogrammes d'alunite calcinée que l'on y chauffe à 70 degrés avec de l'eau.

La solution, d'un blanc laiteux, contient encore beaucoup d'élément argileux en suspension. Ils se déposent dans de grands réservoirs creusés dans la terre. Le dépôt se forme sur le fond et sur les parois de ces récipients. Cette boue blanche constitue un bon badigeon pour les murs en maçonnerie. Employée comme enduit sur bois, elle le préserve de la pourriture et le rend incombustible, dans une certaine mesure.

La lessive claire qui marque 10 à 12 degrés Baumé est portée dans de grandes poêles de cuivre de 170 litres de capacité, dans lesquelles on l'évapore jusqu'à une concentration de 33 degrés Baumé. Dans ces poêles, il se forme encore un dépôt d'argile, mais qui contient déjà de l'alun; on le remet dans l'eau pour le lessiver de nouveau. Quant au liquide qui surnage, on l'écoule dans de petites cuves de bois de 12 litres de capacité et de 36 pouces de hauteur, dans lesquelles il cristallise. Les cuves sont pourvues d'une tige centrale qui a pour but de faciliter la cristallisation. Elle est terminée au bout de trois à quatre jours. Les eaux-mères, 4 litres environ pour chaque cuve, sont abandonnées à elles-mêmes dans des réservoirs plus grands, où, après un repos prolongé, elles fournissent une seconde cristallisation. Celle-ci consiste principalement en *alun cubique*.

Les cristaux de la première formation ont généralement une légère teinte rosée, qui est caractéristique pour l'alun romain, et qui, lorsqu'on fait recristalliser le produit, reste dans les eaux-mères sous forme d'une vase rougeâtre. Elle provient d'une petite quantité d'oxyde de fer mécaniquement mélangée à l'alun. A Munkacz, la redissolution de l'alun de la première cristallisation a lieu dans des vases en fonte de 12 litres de capacité; la cristallisation de la liqueur, qui est concentrée à 30 degrés Baumé, se fait dans des cuves en bois, comme la première fois.

Après le refroidissement, on enlève la croûte superficielle, on vide les eaux-mères dans le grand réservoir général; puis on retire les grandes masses cristallines qui sont conformées en colonnes. Pour obtenir le reste de l'alun contenu encore dans les cuves, on les renverse, on brise les cercles et on sépare les douves, on détache ainsi une masse d'alun qui a la forme d'un cône creux. Les couches les plus voisines des parois des cuves sont d'une couleur foncée et peu solides; on les râcle et on les soumet à une nouvelle cristallisation. Le bloc d'alun ainsi nettoyé est exposé pour sécher dans un espace où la température est modérément chaude.

Pour l'expédition, on concasse l'alun en petits morceaux; par suite de cette opération, une certaine partie s'en obtient dans un état de division plus grande et formant comme une sorte de gravats. En Autriche, on aime avoir l'alun en morceaux volumineux; en France et en Angleterre, au contraire, on le préfère presque à l'état de poudre; aussi dans ces deux pays, les morceaux d'alun sont-ils encore broyés dans des moulins ou au moyen de cylindres (1).

A Montioni le rendement n'est que de 14 à 15 pour 100 de l'alunite brute. Dans le cours de l'hiver 1872-1873, il n'y a été produit que 9,600 kilogrammes. Depuis cette époque la fabrique est passée dans les mains d'une Société française qui obtient un rendement beaucoup plus important (2).

L'alun dit *romain* ne renferme que des traces de fer : il est très-recherché dans le commerce.

3° *Préparation au moyen des minerais alunogènes.* — Parmi ces minerais nous comptons les schistes alumineux et la terre aluneuse, qui forment le deuxième groupe de matériaux auxquels, pour les transformer en alun, il faut ajouter du sulfate de potasse ou du sulfate d'ammoniaque. Quelques schistes renferment une certaine quantité de feldspath, et par suite ne sont pas exempts de potasse; mais généralement la dose de potasse y est si faible que les

(1) Blumenwitz, *loc. cit.*
(2) Kurtz, *loc. cit.*

liquides obtenus par le lessivage des minerais peuvent être considérés comme n'en contenant point. C'est avec les minerais d'alun que se fabrique la majeure partie de l'alun du commerce. Voici, en peu de mots, le mode de fabrication le plus généralement suivi :

Pour provoquer la formation du sulfate d'aluminium, on commence par laisser le minerai tomber en efflorescence ou bien par le griller. L'une ou l'autre de ces opérations est employée suivant la nature du minerai, suivant qu'il est d'une consistance plus ou moins compacte et qu'il contient plus ou moins de pyrites. Les ardoises très-denses sont le plus souvent grillées ; cependant, il y a toujours avantage à ce que le grillage précède l'efflorescence. Dans les minerais efflorescents que l'on dispose en tas peu élevés, mais d'une large circonférence, le bisulfure de fer, très-divisé, s'oxyde, et il se forme du sulfate et de l'acide sulfurique. D'après Mitscherlich et Otto, ces transformations ont lieu en vertu des deux réactions suivantes :

$$FeS^2 + 7O + K^2O = FeSO^4 + K^2SO^4,$$

$$6FeSO^4 + 3O + K^2O = 2Fe^2SO^6 + Fe^23SO^4 + H^2SO^4 \text{ (1).}$$

L'acide sulfurique réagit sur l'alumine et la transforme en sulfate. De même le sel de fer, réagissant sur l'argile, donne naissance également à du sulfate d'alumine et à du sulfate de fer basique. Suivant la nature du minerai, et les conditions climatériques, l'exposition à l'atmosphère doit avoir une durée de deux années et plus.

Pour le grillage, on entasse les fragments de schiste et on les enflamme seuls, si l'ardoise contient du bitume en quantité suffisante ; dans le cas contraire, on y joint du combustible, que l'on dispose en couches alternant avec des couches de minerai. Sous l'action de la chaleur, la pyrite (FeS^2) est décomposée en monosulfure de fer (FeS) et en soufre. Celui-ci, joint à du soufre libre qu'on ajoute, se transforme, en brûlant, en acide sulfureux ; de son côté le sulfure FeS, très-facilement oxydable, donne également de l'acide sulfureux et du sesquioxyde de fer. L'acide sulfureux agit sur l'alumine pour former du sulfite et du sulfate d'alumine. Le sulfite, pendant que la masse calcinée est exposée à l'atmosphère, passe aussi lentement à l'état de sulfate. Il se forme en même temps du sulfate de fer. Ce sel, en se décomposant à la chaleur rouge, forme du sulfate basique insoluble, et met en liberté de l'acide sulfurique, qui décompose une nouvelle quantité d'argile. Au lieu du grillage opéré comme on vient de le dire, c'est-à-dire en mettant directement le feu au minerai formé en tas, on a proposé l'emploi de fours particuliers, dont la construction répondrait à ce but, mais ces fours augmentent les frais de fabrication et n'offrent d'ailleurs aucun avantage. L'opération du grillage exige plusieurs semaines. Si le minerai est soumis aux traitements subséquents immédiatement après avoir été calciné, il fournit $^1/_6$ de moins de sulfate d'alumine que s'il a préalablement séjourné à l'atmosphère pendant une année.

Après la calcination, le minerai est soumis à un lessivage méthodique dans l'eau. Lorsque la lessive a acquis une densité de 1.16, on l'abandonne dans des réservoirs où les impuretés tenues en suspension peuvent se déposer.

Cette clarification, qui dans l'origine était d'une lenteur extrême, a été notablement abrégée dans la suite, et ce fut là une amélioration essentielle de la fabrication des aluns. Elle est due aux efforts de l'infatigable M. Spence, à Manchester. Ce chimiste obtenait déjà, en 1847, avec une rapidité relative, une solution claire de sulfate d'alumine, en faisant agir sur le minerai de l'acide sulfurique ordinaire, au lieu de celui qui est formé à la suite de l'efflorescence et du grillage. D'après un brevet de 1869 (2), M. Spence fractionne les plus gros blocs de minerai en petits fragments pouvant passer au travers d'un crible qui a 8 à 12 mailles sur un pouce de longueur. Dans cette opération, il faut, autant que possible, éviter la formation de poussière. Le minerai réduit en granules est chauffé dans une poêle de plomb, au moyen d'un serpentin dans lequel circule de la vapeur sous une pression de 25 à 40 chevaux ; on le traite ensuite par de l'acide sulfurique d'un poids spécifique de 1.375, et l'on maintient la température entre 107 et 113 degrés.

---

(1) Comparer Otto, *Anorganische Chemie*, t. II, 4e édition, p. 677.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1869, p. 506.

Ajoutons encore sur cette fabrication les détails suivants, que nous empruntons au *Report of the recent progress of manufacturing chemistry in Lancashire* (1). M. Spence emploie le schiste qui se trouve au-dessus du dépôt de charbon de terre dans le Lancashire. Ce schiste est coloré en noir par des résidus de matières organiques. On le grille lentement, en tas de $1^m.2$ à $1^m.5$ de hauteur, à une température voisine du rouge. Il faut éviter une température trop élevée, car il en résulterait une vitrification partielle et de l'argile, et l'alumine serait rendue absolument insoluble. La calcination dure dix jours. Chaque jour on ajoute une nouvelle quantité de minerai. Lorsque l'opération est terminée, la masse est tendre et poreuse et d'une couleur rouge brique. On la transporte dans des vases couverts, d'une capacité de 20 tonnes chacun, et on l'y fait digérer pendant trente-six ou quarante-huit heures avec de l'acide sulfurique de 1.35, à une température de 110 degrés. En même temps, un feu brûle sous les vases, et de la vapeur est envoyée dans leur intérieur par une chaudière qui contient de l'eau gazeuse (ammoniaque). — Il est à remarquer qu'il n est pas nécessaire de faire agir successivement l'acide sulfurique et l'alcali; leur action simultanée fournit de très-bons résultats, pourvu que l'acide soit en excès.

Une autre innovation non moins importante, c'est la substitution de l'ammoniaque à la potasse.

Les eaux gazeuses ammoniacales parviennent dans les vases où elles sont décomposées par l'acide. L'excès d'ammoniaque est mis en liberté par la quantité correspondante de chaux. La liqueur ammoniacale s'écoule dans des réservoirs où on l'agite continuellement, afin qu'il se forme de petits cristaux. On égoutte et on fait recristalliser rapidement une seule fois. L'alun ainsi obtenu ne renferme aucune trace de fer, bien que ce métal existe abondamment à l'état de sulfate dans les eaux-mères.

M. Spence exécute la recristallisation à l'aide de la vapeur d'eau. On jette les cristaux dans un vase en forme de siphon, sur le fond duquel ils sont frappés par un courant de vapeur qui les fait entrer rapidement en dissolution. La vapeur et les cristaux se rencontrent dans un rapport tel, que lorsque toute la vapeur est condensée, tous les cristaux sont dissous. Dans l'espace de trente à quarante-cinq minutes, on peut de cette manière dissoudre 4 tonnes de cristaux. La solution se rend dans un récipient en plomb, dans lequel elle séjourne pendant trois heures. Dans ce vase, il se dépose une certaine quantité de substances insolubles dans l'eau et les acides, et qui paraissent être formées par du sulfate d'alumine basique. On laisse alors couler la liqueur dans des cylindres dont le fond en pierre a environ $1^m.8$ de diamètre, et dont la paroi est formée de douves de $1^m.8$ de longueur, maintenues ensemble au moyen de liens et de vis. Au bout de cinq à huit jours on ôte les liens, on sépare les douves, et l'on a une masse cylindrique d'alun cristallisé. Après un nouveau repos de huit jours, on y pratique une ouverture de $0^m.20$ à $0^m.25$ à partir du fond; il s'en écoule une certaine quantité de liquide. La masse a généralement une épaisseur de $0^m.45$ à la base et de $0^m.30$ aux parois, et contient 3 tonnes d'alun du commerce; la quantité de liquide qui s'écoule est d'environ 1 tonne. Les blocs d'alun présentent ordinairement une coloration rosée, ce qui pourrait faire croire qu'ils contiennent des impuretés inorganiques; mais il n'en est rien; ce sont probablement des traces d'aniline que renfermait l'eau ammoniacale, qui ont produit la coloration. C'est par ce procédé que s'obtient, en Angleterre, au moins la moitié de la quantité d'alun qui y est fabriquée.

Par ce qui précède, on voit que M. Spence fabrique exclusivement de l'alun d'ammoniaque (300 tonnes par semaine), et à cette occasion, nous remarquons que dans les autres pays également, et quel que soit le procédé employé, l'ammoniaque est de plus en plus substituée à la potasse. Il en est ainsi en Allemagne où, il y a encore peu d'années, un lourd impôt pesait sur les sels ammoniacaux de provenance étrangère, et en rendait l'emploi assez difficile. Les usines de la Compagnie métallurgique de Bonn, sous la direction de M. Herm. Bleibtreu, fabriquaient jusqu'en 1851 exclusivement de l'alun de potasse; aujourd'hui, sur 15,000 tonnes d'alun que ces usines produisent par an, il n'y a que 250 à 300 tonnes d'alun

(1) Comparer le *Moniteur scientifique*, 1873, p. 430.

de potasse. La fabrication de l'alun d'ammoniaque est devenue si générale, qu'il est souvent difficile de se procurer de l'alun de potasse pour les besoins du laboratoire, et encore cet alun est-il la plupart du temps mélangé d'alun ammoniacal. Ce remplacement de l'alun de potasse par celui d'ammoniaque montre d'une manière bien évidente que ce n'est ni le sulfate de potasse, ni le sulfate d'ammoniaque qui donnent à l'alun sa valeur industrielle. Celle-ci est due au sulfate d'alumine; le sulfate de potasse n'a d'autre effet que de produire un corps bien défini qui, en vertu de son grand pouvoir cristallisateur, peut être facilement purifié des corps étrangers, notamment des sels de fer, lesquels, dans certaines applications, dans la teinture par exemple, seraient très-nuisibles.

Sur la préparation de l'alun au moyen des schistes sulfureux et autres matières pyriteuses, nous possédons un travail fort complet de M. Seger (1), que nous allons mettre à contribution pour présenter l'exposé de la méthode suivie aujourd'hui dans la mise en œuvre de ces matériaux.

Les corps au moyen desquels on prépare de l'alun et de l'acide sulfurique peuvent être divisés en deux groupes différents, suivant que le produit principal fourni par leur oxydation est de l'acide sulfurique ou de l'alun. Au premier groupe appartiennent les minerais compactes peu riches en argile, qui sont constitués principalement par des pyrites sulfureuses, magnétiques et autres minéraux de la même famille. Le second groupe est formé par les minerais d'alun proprement dits, des terrains de houille et de lignite; ils sont schisteux ou terreux, imprégnés de charbon ou de bitume, et renferment le sulfure de fer, quelquefois en filons ou veines, mais le plus souvent en particules très-fines mêlées dans leur masse. Ces matériaux, en vertu de leurs propriétés physiques, présentent une grande surface à l'action de l'air, aussi s'oxydent-ils fortement, même à une basse température. Les minerais à structure compacte s'oxydent au contraire difficilement, ils ont besoin d'être préalablement débarrassés d'une partie de leur soufre à l'état pur ou d'être soumis à un grillage partiel, et ce n'est qu'après plusieurs années d'action de l'air sur le produit de cette calcination, qu'on obtient une masse dont, au moyen de l'eau, on peut retirer principalement du sulfate de fer, mais peu de sulfate d'alumine.

L'oxydation peut être plus rapide et fournir aussi de bons résultats, dans le cas où la pyrite peut être oxydée par une température élevée, entretenue soit en brûlant le charbon ou le bitume mélangés au minerai, soit par inflammation spontanée du minerai entassé s'il est suffisamment chargé de pyrite très-divisée. Lorsque le minerai est traité par l'efflorescence seule, sa lessive contient le plus souvent de l'acide libre; il n'en est jamais ainsi pour le minerai calciné; dans ce cas, la majeure partie du sulfate ferreux s'est transformé en sulfate ferrique. Lorsque la calcination est rapide, elle a l'inconvénient d'occasionner des pertes de soufre et d'acide sulfureux, le premier par sublimation, le second par évaporation. Pour ces charbons pyriteux on a proposé, comme pour les schistes, et avec aussi peu de succès, d'opérer le grillage dans des fours particuliers.

Le lessivage des minerais effleuris ne présente rien de particulier. On se contente d'une concentr tion de 18 à 20 degrés Baumé, pour la lessive qui doit être portée à l'ébullition. La fabrique d'alun de Kreuzkirche, que dirigeait M. Seger, pouvait, en raison de ses minerais très-sulfureux, lessiver des cendres très-riches en sels, et faire bouillir des solutions de 30 ou 32 degrés Baumé en été, et de 20 à 25 degrés Baumé en hiver. Dans quelques usines (Schwemsal, Bornstædt), où on n'est pas dans l'usage de renforcer les lessives faibles en les versant sur du minerai frais, on préfère les concentrer par évaporation spontanée.

Les lessives brutes renferment, comme éléments prédominants, du sulfate d'alumine, d'oxyde et de sous-oxyde de fer. Le sulfate de sous-oxyde de fer se sépare facilement par le lavage; au contraire, le sulfate d'oxyde de fer, qui est isomorphe à l'alumine, s'incorpore en partie dans les cristaux d'alun. Comme la présence du fer rend l'alun hors d'usage pour certaines applications, l'extraction de l'oxyde de fer des lessives est un problème important.

Dans quelques usines, qui ne retirent pas le sulfate de fer des eaux-mères, on cherche à

(1) Seger. Thèse inaugurale. Neuwied et Leipsig, 1869.

l'oxyder le plus possible, en abandonnant les lessives brutes à un long repos dans des réservoirs, ou en les faisant couler sur des bancs de graduation; il se forme ainsi du sulfate ferrique qui, pendant l'évaporation subséquente, se séparera presque entièrement sous forme de *crème de vitriol*, surtout si l'on émousse l'acide libre par une addition d'alun basique. L'analyse de la crème de vitriol de Kreuzkirche a donné à M. Seger:

Acide sulfurique	37.5	pour 100.
Oxyde de fer et alumine	40.0	—
Potasse	9.8	—
Gypse	2.3	—
Eau de cristallisation	11.9	—

On enlève ainsi à la lessive beaucoup de potasse qui devait servir à la formation d'alun (la potasse provient des minerais, de l'alun basique ajouté, et des eaux aluneuses faibles employées pour le lessivage). On rejette, en outre, comme produits sans valeur et embarrassants, de l'acide sulfurique et du fer, que l'on pourrait sans grands frais convertir en sulfate de fer.

Pour éviter la perte de potasse et pour produire du sulfate ferreux, il faut transformer l'oxyde de fer en sous-oxyde. En faisant bouillir une solution de sulfate ferrique avec du fer, le métal se dissout avec dégagement de gaz, et l'oxyde se sépare à l'état de sel tribasique. Si, au contraire, on digère, à une température qui ne dépasse pas 20 degrés, du fer métallique avec un sel neutre d'oxyde de fer, il se dissout sans dégagement d'hydrogène, et donne naissance à du sulfate ferreux.

C'est pour cette raison que l'on réduit les lessives brutes avec du fer métallique. Suivant l'abondance de l'oxyde et le degré de la température ambiante, l'oxydation s'achève en un temps plus ou moins long. A 18 ou 20 degrés, elle exige six à dix heures; à 8 ou 10 degrés, elle dure vingt à vingt-quatre heures; à 5 ou 10 degrés, elle s'accomplit en deux ou trois jours. L'oxydation a lieu dans un grand réservoir de bois, dont le fond est pourvu d'un robinet; on le remplit jusqu'au bord avec de la limaille de fer, puis on y verse la lessive. Elle s'échauffe de quelques degrés, et lorsque sa couleur, qui primitivement est brun jaune ou marron, est passée au vert pâle, on la fait couler dans un autre réservoir, duquel elle passe dans des appareils de concentration. Pendant l'évaporation, la lessive reste claire et ne dépose qu'une faible quantité de plâtre.

Du degré de concentration de la lessive dépend la quantité des eaux-mères qui restent après la séparation de l'alun; le degré nécessaire pour que cette quantité soit la plus petite possible varie avec la composition de la lessive et avec la température du lieu où s'opère la cristallisation.

Si l'on fait bouillir la lessive, aussitôt après la précipitation de la plus grande partie du sulfate de fer, on peut, sans inconvénient, concentrer à 35 et jusqu'à 40 degrés Baumé. Si, au contraire, la lessive est très-chargée de vitriol vert, ou bien si elle contient beaucoup de fer par suite de la réduction du sel ferrique, l'évaporation ne doit pas être poussée au-delà de 30 à 32 degrés Baumé, car l'alun serait fortement souillé de sulfate de fer. Les appareils de concentration sont des chaudières, ou des poêles en plomb, ou mieux en fonte de fer, si les lessives ne renferment pas beaucoup d'acide libre; elles mesurent 25 à 100 pieds cubes; au lieu de ces vases, on emploie dans le même but des fours à réverbère en maçonnerie, dans lesquels la lessive se trouve en contact immédiat avec les gaz de la flamme. Avec ces fours, on réalise une grande économie de combustible, et l'on évite les dangers que font courir les poêles de plomb qui peuvent facilement se fondre, et celles en fonte, que des incrustations ou l'action rongeante de l'acide libre peuvent faire éclater. Dans une usine de Bonn, M. Bleibtreu a remplacé le grillage direct, dans les fours en maçonnerie, par un chauffage au gaz de houille; il a économisé ainsi près de 80 pour 100 de frais de combustible; de plus, la lessive brute n'est pas souillée par de la suie ni par des cendres. Cependant on peut reprocher aux fours à réverbère qu'ils n'ont pas une solidité suffisante. Après chaque ébullition qui dure vingt-quatre à quarante-huit heures, on les vide, pour les remplir de nouveau avec de la lessive fraîche préalablement échauffée. Les changements de température qui en résultent, joints aux infiltrations de la lessive, finissent par détériorer la maçonnerie.

On peut remédier à cet inconvénient par le fonctionnement continu du four. On doit de

plus n'employer que des lessives qui, sous l'action de chaleur ne déposent pas de corps insolubles, c'est-à-dire des lessives dont l'oxyde de fer a été préalablement réduit. Dans ces conditions, un four peut marcher pendant quatre à cinq mois sans interruption; au bout de ce temps, il faut nettoyer la poêle des cendres qui y sont tombées.

M. Seger a donné des préceptes pour la construction de ce genre de fours. Les poêles doivent être aussi longues que possible; la lessive, afin d'éviter la formation de pellicules de sel, doit être introduite par l'extrémité exposée au feu; le tuyau par lequel elle est amenée doit déboucher très-peu au-dessous du niveau du liquide; l'écoulement, au contraire, doit se faire par le fond, à l'extrémité opposée au feu; pour maintenir le niveau constant, la poêle doit communiquer avec un vase plus petit, duquel, par un tuyau placé à la hauteur du niveau, s'écoule constamment de la lessive cuite, à mesure qu'une même quantité de lessive crue arrive dans la poêle. A Kreuzkirche, on opère dans un seul four, qui a 19 mètres de longueur sur $1^{m}.412$ de largeur et $0^{m}.628$ de hauteur de lessive; la surface de grillage est de $1^{m}.918$; ce four fournit en vingt-quatre heures, et en consommant $6^{k}.6$ à $7^{k}.7$ de charbon, $5^{mc}.6$ à $6^{m}.2$ de lessive cuite de 37 à 38 degrés Baumé, la lessive crue étant à 27 ou 28 degrés Baumé.

Pour séparer l'alun du sulfate de fer, on a recours à des procédés qui diffèrent suivant la nature de la lessive. Si le sulfate d'alumine est en quantité prédominante, on commence par le transformer en alun, et, pendant l'évaporation, la plus grande partie de l'oxyde de fer se précipite à l'état de crème de vitriol. On concentre à 35 ou 40 degrés Baumé, concentration insuffisante pour que les sels étrangers (sulfate de magnésie, sulfate de fer) puissent cristalliser, et on précipite ensuite l'alun au moyen d'un sel de potassium ou d'ammonium. Si, à cet effet, on a employé le sulfate de potasse, les eaux-mères peuvent-être transformées en sulfate de fer, en supposant qu'elles renferment suffisamment de ce métal. Si l'on précipite avec du chlorure de potassium, le fer est en majeure partie combiné au chlore.

Dans le cas d'une lessive riche en sulfate de fer, et après la réduction de l'oxyde de fer en sous-oxyde, on concentre à un degré convenable, on laisse cristalliser le vitriol par refroidissement du liquide, et on transforme ensuite en alun la lessive, dont la proportion de sulfate d'alumine se trouve augmentée. M. Seger conseille de séparer le sulfate de fer, non par le refroidissement de la solution, mais en continuant l'évaporation de l'eau. A mesure qu'on remplacera l'eau évaporée par de la lessive fraîche, la liqueur se chargera seulement d'une plus grande quantité de sulfate d'alumine, tandis que le vitriol introduit en même temps, faute de dissolvant, se séparera nécessairement à l'état de solide.

Pour ce mode de précipitation, on ne peut pas se servir des poêles ordinaires, car le vitriol, étant très-facile à brûler, le bouilleur peut éclater ou se perforer. L'évaporation ne peut pas non plus s'exécuter dans des fours, parce qu'en raison de la viscosité qu'acquiert la lessive lorsque la concentration a atteint un certain degré, la chaleur ne peut se communiquer assez rapidement aux couches inférieures du liquide.

M. Seger emploie des poêles traversées par des tuyaux de chauffage, les cristaux de vitriol se séparent sur le fond non échauffé de la poêle; le courant de liquide sortant des tuyaux empêche le sel de se déposer sur eux. Le sulfate de fer ainsi obtenu renferme toujours une certaine quantité d'alun (jusqu'à 15 pour 100).

Lorsque la solution de sulfate d'alumine, quel qu'en soit d'ailleurs le mode d'obtention, est aussi concentrée que possible, on l'additionne de la quantité nécessaire de sel de potasse ou d'ammoniaque. La cristallisation a lieu dans des vases en maçonnerie ou en bois, et elle fournit après un espace de deux à huit jours des cristaux d'alun de grosseur diverse. Dans la plupart des fabriques, cependant, on effectue aujourd'hui la cristallisation dans des caisses branlantes et en agitant fréquemment. L'alun se sépare ainsi à l'état de farine. Sous cette forme, il se laisse facilement débarrasser des eaux-mères qui contiennent du fer, et qui adhèrent aux cristaux volumineux qui se sont formés lentement.

L'alun brut ainsi préparé n'offre cependant jamais le degré de pureté qu'exigent la plupart de ses applications, notamment la teinture. Suivant la quantité de fer qu'il retient encore, il est nécessaire de le soumettre à une ou plusieurs recristallisations. Mais il faut préalablement l'affranchir des eaux-mères ferrugineuses qui y adhèrent fortement.

Si l'alun a été obtenu en gros cristaux, par refroidissement, on le porte dans une auge où

on le lave d'abord avec les eaux-mères de la cristallisation et ensuite avec de l'eau pure; le lavage se fait en agitant et en battant fortement la masse. On fait couler les dernières portions de liquide sur des plans inclinés ou à travers des siphons égoutteurs.

L'alun en farine était auparavant traité de la même manière, mais aujourd'hui on se sert d'appareils centrifuges analogues à ceux qui sont employés dans les raffineries, et qui font 800 à 1,000 tours par minute. Au moyen de ces engins, on obtient en très-peu de temps la farine d'alun exempte d'eaux-mères et sèche, et l'on a besoin tout au plus du cinquième de la quantité d'eau nécessaire dans le lavage ordinaire; cette eau, à cause de la rapidité avec laquelle elle traverse l'appareil, n'a pas le temps de se saturer d'alun. Le crible à travers lequel le liquide est séparé de l'alun, dans le cylindre tournant, est une feuille de plomb percée de trois fins et ayant 1 millimètre d'épaisseur. Les deux cylindres, l'extérieur qui sert d'enveloppe, et l'intérieur qui est animé du mouvement de rotation, sont protégés contre l'oxydation; à cet effet ils sont revêtus de plomb à l'intérieur et pourvus à leur surface externe d'un enduit appliqué à chaud et formé de 1 partie de goudron de houille et 1 partie d'asphalte.

Le raffinage auquel on procède ensuite a pour but de purger l'alun de l'oxyde de fer qui est passé à l'état d'alunate de fer et qu'on ne peut écarter par le lavage. On dissout l'alun dans aussi peu d'eau que possible, et l'on fait cristalliser la solution en l'abandonnant dans des tonneaux coniques que l'on peut défaire après la solidification. La dissolution est souvent exécutée dans des chaudières de cuivre ou dans des poêles de plomb; mais il est plus rationnel de l'opérer au moyen d'un courant de vapeur dirigé sur l'alun; la portion de vapeur condensée en eau sert seule de dissolvant. On fait arriver la vapeur dans un vase de bois recouvert de plomb que l'on remplit avec de l'alun sec, ou bien l'alun est mis dans un siphon en plomb ou en fonte sous lequel est placé un vase collecteur. Après qu'il s'en est séparé de l'alun basique, on transvase la solution dans les tonneaux laveurs ou, si plusieurs raffinages sont nécessaires, dans des caisses branlantes où, en se refroidissant, l'alun se solidifie. Lorsque l'alun brut renferme de 1/2 à 1 pour 100 d'alunate de fer, il suffit de faire une fois le raffinage. La présence même d'une très-faible quantité d'alun de fer peut être facilement reconnue, car dans ce cas, les bords des cristaux un peu volumineux présentent une coloration bleu violet par transparence.

Les eaux-mères résultant du raffinage présentent une concentration de 8 à 12° Baumé. On les emploie pour laver l'alun brut et pour dissoudre l'agent de précipitation, ou bien encore on les réunit aux eaux de lessivage faibles qui servent à l'extraction des matériaux immédiatement après la calcination.

Lorsque, par le dernier raffinage dans les caisses branlantes, on a obtenu de la farine d'alun, on la dispose en piles de 13 à 26 millimètres de hauteur sur des tribunes de bois ou sur des disques recouverts de toile grossière, et l'on sèche à la température ordinaire ou en chauffant modérément. On peut se dispenser de ces grands espaces de séchage et, tout en séchant plus vite, en plaçant la farine dans un cylindre en tôle de zinc tournant lentement autour de son axe et l'y exposant à l'action d'un courant d'air échauffé à 35 ou 40 degrés, et lancé au moyen d'un petit soufflet.

A Ampsin, près de Liége, dans les usines de MM. de Laminne, on obtient l'alun d'une façon toute particulière, qui consiste à diriger de l'acide sulfureux sur d'anciens rebuts de schiste alumineux. Nous empruntons à un compte rendu de M. le professeur Chandelon (1) les détails suivants sur cette fabrication.

La fabrication de l'alun dans les environs de Liége est vieille déjà de plusieurs siècles. Les premières origines peuvent être ramenées à l'année 1580. Peu de temps après cette époque, on reconnut que le schiste alumineux ou *ampelite*, qui d'abord avait été découvert à Amay, s'étendait sur une longueur de trois milles, presque parallèlement à la Maas, depuis Flemalle jusqu'à Antheit, en passant par Flône et Ampsin.

Sur ces points, la roche aluminifère forme la couche la plus ancienne du terrain houiller.

(1) Communication épistolaire à M. A.-W. Hofmann.

Elle présente une épaisseur de 6 à 14 mètres et s'incline vers le sud sous un angle de 70 degrés. Sa profondeur n'est pas connue; cependant, dans la propriété de M. Laminne, on l'a rencontrée aussi à une profondeur de 200 mètres au-dessous du sol, et elle n'y avait rien perdu de sa constitution.

L'ampelite alumineuse est composée, en moyenne, de la manière suivante :

Silice		60.0
Alumine		17.0
Potasse		2.5
Carbone		4.5
Pyrite		7.0
Chaux, magnésie	environ	5.0
Carbonate de fer		4.0

Bientôt de nombreuses fabriques se fondèrent pour l'exploitation de ce minerai. En 1675, plusieurs fabriques d'alun existaient à Ampsin et à Amay. En 1808, dix-huit usines appartenant à diverses associations, étaient en pleine activité; chacune d'elles mettait annuellement en œuvre environ 12,000 mètres cubes de schiste, ce qui fait pour les dix-huit ensemble, 216,000 mètres cubes.

Ces énormes quantités de pierres étaient grillées à l'air libre, méthodiquement lessivées, et ensuite jetées et abandonnées sur le sol, ce qui a formé les élévations étendues et les collines rouges que l'on voit en si grand nombre disséminées sur les montagnes qui entourent la Maas. La lessive de cette masse de schiste fournissait par an un rendement total d'environ 1,200,000 kilogrammes. Le rendement ne dépassait donc pas 1/2 pour 100 de la quantité employée.

Vers cette époque (1808), on s'aperçut que les lessives que l'on rejetait dans les usines renfermaient encore du sulfate d'alumine que, par une addition de sulfate de potasse, on pourrait facilement transformer en alun. Grâce à cette découverte, le rapport de la fabrication fut triplé; de plus, cette innovation fut suivie de la production d'alun avec de l'argile, du kaolin et autres matières semblables. Tous ces progrès suscitèrent aux fabriques de la Maas une telle concurrence qu'elles durent renoncer à l'exploitation. Seul, M. Laminne, en adoptant un nouveau procédé, sut non-seulement maintenir ses établissements, mais encore leur donner un développement considérable, de telle sorte qu'aujourd'hui ils envoient sur le marché deux fois plus d'alun, qu'auparavant les dix-huit fabriques n'en fournissaient ensemble.

Le procédé qu'on suit actuellement à Ampsin repose sur ce principe que l'acide sulfureux mis en contact avec de l'alumine humide en présence de l'air atmosphérique se transforme en acide sulfurique qui se combine avec l'alumine pour former du sulfate. Or, les masses rouges formées par les rebuts de fabrication des anciennes usines d'alun, possèdent précisément à un haut degré la propriété de faire subir à l'acide sulfureux la transformation ci-dessus. Elles renferment, en effet, environ :

Silice	63	pour 100.
Alumine	18	—
Oxyde de fer	13	—
Magnésie, potasse, etc	6	—

D'un autre côté, dans la fabrique de zinc *la Croix-Rouge*, que possède M. Laminne, le grillage de la blende produisait de l'acide sulfureux qui non-seulement était perdu en se dissipant dans l'air, mais exerçait une influence des plus fâcheuses sur la végétation environnante.

Les fours dans lesquels s'opère le grillage sont placés au pied même des collines rouges. Les gaz provenant de la calcination sont amenés par des cheminées de tirage au bas de la montagne, où ils se répandent sur les *plateaux sulfatisants*. Ces surfaces sont couvertes d'un reseau très abondant de canaux horizontaux découverts que l'on remplit avec une couche de plusieurs mètres d'épaisseur de terre rouge. Les canaux sont hauts d'environ 1^{m}.2 et larges de 1 mètre. Leur longueur totale est plus de 4,000 mètres.

L'acide sulfureux, ainsi amené au contact de l'alumine des schistes, est absorbé en totalité, tandis que les autres gaz innoffensifs s'échappent à travers la couche de terre poreuse.

On construit souvent plusieurs de ces surfaces sulfatisantes en les disposant les unes au-dessus des autres, et, au bout de quelques années, on obtient de véritables montagnes de schiste sulfatisé. Lorsque les schistes sont suffisamment décomposés, on fractionne les masses avec une hache et on lessive les fragments. On transforme en alun les solutions ainsi obtenues en les traitant par du sulfate d'ammoniaque ou par les eaux ammoniacales; ou bien on se contente de les convertir en sulfate d'alumine; pour cela, on les concentre à 50° Baumé et on les verse dans des formes où le sulfate d'alumine se solidifie.

Ce sulfate est très-impur; il renferme un grand excès d'acide sulfurique et tous les sels que contenait la lessive, surtout du sulfate de fer (3 à 6 pour 100). Dans cet état, il ne peut servir qu'à un nombre d'usages limité, par exemple au collage des papiers communs. M. A. de Laminne est parvenu à le purifier et à le rendre applicable dans de nombreuses industries.

Son procédé est basé sur ce que l'alumine précipite l'oxyde de fer sous l'action de la chaleur, ce qui lui permet de saturer l'excès d'acide sulfurique.

$$Fe^2(SO^4)^3 + 3H^2SO^4 + 2Al^2O^3 = 2Al^2(SO^4)^3 + Fe^2(OH)^6$$

En grand, le procédé s'exécute de la manière suivante : On échauffe les vieux schistes alumineux sur la sole d'un four à réverbère, puis on l'arrose avec une solution de sulfate d'alumine brut, de manière à le transformer en une bouillie épaisse. On laisse durer la réaction pendant un temps plus ou moins long, ensuite on épuise avec de l'eau. L'oxyde de fer reste avec les matières insolubles; le liquide, après clarification et concentration, donne du sulfate d'alumine d'une pureté suffisante pour la plupart des applications.

Les fabriques d'Ampsin et de Flône occupent 134 ouvriers; leur production journalière est d'environ 1,000 kilogrammes d'acide sulfurique et 5,000 kilogrammes d'alun (1).

Préparation d'alun avec de l'argile. — Nous arrivons maintenant à ce groupe de matériaux qui sont dépourvus d'acide sulfurique et de sels de potasse, lequel groupe comprend l'argile, la cryolithe, la bauxite et les scories des hauts fourneaux.

Les méthodes d'après lesquelles on fabrique l'alun au moyen de l'argile ne semblent pas avoir subi de modification importante dans l'espace des dix dernières années. Dans cette fabrication qui avait d'abord été pratiquée avec succès en France par Chaptal et Alban, on emploie une argile exempte, autant que possible, de chaux et de fer.

Dans la fabrique de M. Fikentscher, à Zwickau, dont nous avons déjà eu l'occasion de parler, et où l'on emploie la terre à pipe de la Haardt, on grille d'abord légèrement cette terre au contact de l'air. On en chasse ainsi l'eau; le fer se transforme en oxyde, et l'alumine est rendue plus soluble dans l'acide sulfurique. On porte ensuite par petites portions la masse réduite en poudre dans de l'acide sulfurique à 50 pour 100, qui préalablement a été soumis à l'ébullition dans une poêle de plomb, et dont on éloigne le feu au moment d'y mettre la poudre. On prend 150 parties d'acide étendu pour 200 parties de terre à pipe colorée. Il se produit d'abord une effervescence, puis la masse s'épaissit. A ce moment il faut la verser rapidement dans des caisses de fer, sans quoi il faudra employer la hache pour la détacher de la poêle. Lorsque la solidification est complète, on divise la masse en gros fragments; on introduit ceux-ci dans des paniers de plomb suspendus dans des cuves du même métal, et on les y dissout au moyen de la vapeur et d'une lessive provenant du lavage d'alun. On laisse clarifier le liquide et on le fait bouillir avec la quantité nécessaire de sulfate de potasse (qui, dans cette fabrique, s'obtient dans la préparation de l'acide tartrique). On abandonne le mélange au repos dans des bassines de plomb; des cristaux d'alun se séparent par le repos; on les purifie comme l'ordinaire (2).

Le produit de la réaction de l'acide sulfurique sur l'alumine constitue par lui-même un article de commerce désigné sous le nom de *tourteau d'alun;* il est employé dans la fabrication des papiers de qualité inférieure. Il renferme 13 à 17 pour 100 d'alumine.

M. Dullo (3) a indiqué, pour la préparation d'alumine et de ses composés, un procédé basé

(1) Comparer Hasenclever *Dingler's, Polytechnisches Journal,* t. XC, p. 285.

(2) Comparer *Chimie* de Muspratt, 1874, p. 124.

(3) *Deutsche Gewerbezeitung,* 1866, n° 21. — *Deutsche Industrie Zeitung,* 1866, p. 233.

sur ce fait qu'en calcinant de l'argile avec un excès de chaux, il se forme du silicate de calcium et de l'aluminate de calcium. M. Dullo remplace en partie la chaux par de la soude, afin d'obtenir du silicate de calcium et de l'aluminate de sodium, et il extrait ce dernier au moyen de l'eau. Cette réaction a lieu effectivement, mais, dans la pratique, son exécution rencontre des difficultés. Si le mélange est trop chauffé, il se fond, s'il ne l'est pas assez, la décomposition est incomplète. Dans ce cas, pendant qu'on fait bouillir la masse avec de l'eau, il se produit une décomposition en sens inverse, qui donne naissance à des combinaisons insolubles entre les silicates de chaux, d'alumine et de soude. Il faut employer une argile très-difficilement fusible pour que la décomposition soit complète à une haute température. D'après M. Dullo, on peut former un mélange intime avec 100 poids d'argile sèche et difficilement fusible, 100 poids de chaux et 225 poids de soude. Ce mélange est façonné en briques, séché, puis calciné entre des couches de bois dans le four à manche où il est maintenu au rouge pendant au moins une heure. Après la calcination, on pulvérise la masse et on la fait bouillir avec de l'eau. On obtient ainsi une solution d'aluminate de soude; en la traitant par l'acide carbonique, il se précipite de l'hydrate d'alumine et du carbonate de soude reste en dissolution; les résidus du lessivage fournissent un ciment de qualité commune. La perte de soude est de 10 pour 100 lorsque l'opération est bien conduite. Cette perte, considérable dans les circonstances dont il s'agit, et la difficulté que présente le règlement de la température, ne permettent pas d'employer cette méthode.

Preparations au moyen de la cryolithe. — Dans ces dernières années, l'industrie de la cryolithe a, en Europe, du moins, beaucoup perdu de l'importance dont elle avait joui d'abord; dans un grand nombre de fabriques, elle a cédé la place à la bauxite. Elle n'est plus guère exploitée sur une grande échelle qu'à Œresund, près Copenhague. Mais c'est dans l'Amérique du Nord que s'emploie encore actuellement la plus grande partie de la cryolithe. Les procédés par lesquels, au moyen de ce corps, on obtient de l'alumine et de la soude, ainsi que le mode d'utilisation des produits secondaires de ces opérations, seront décrits dans l'article spécial de M. Benzon, consacré à la cryolithe.

Mais la cryolithe peut être décomposée aussi par d'autres méthodes que celle qui nous sera exposée par M. Benzon. D'après Sauerwein, cette décomposition peut être opérée aussi par la chaux, mais en présence de l'eau. On prend pour 1 molécule de cryolithe très-finement pulvérisée, 6 molécules de chaux éteinte et, autant que possible, exempte de fer. L'ébullition de ces substances avec de l'eau, dans un vase de plomb, fournit aisément une solution d'aluminate de sodium et du fluorure de calcium insoluble.

D'après M. Hahn, la décomposition est complète lorsque 100 parties de cryolithe, en bouillie très-fine, et 88 parties de lait de chaux sont chauffées jusqu'à l'ébullition, au moyen de la vapeur, dans un vase de bois. Il se forme un dépôt consistant en fluorure de calcium et autres matières étrangères; il faut le chauffer avec une solution de soude, afin que l'aluminate de chaux produit par la réaction puisse, par double décomposition, se transformer en aluminate de sodium et en carbonate de chaux insoluble (1).

Pour séparer l'alumine, on peut, au lieu de l'acide carbonique, traiter à chaud la solution décantée par un excès de cryolithe en poudre très-ténue; il se forme de l'alumine et du fluorure de sodium :

$$Al^2O^3.3Na^2O + Al^2Fl^6 6NaFl = 2Al^2O^3 + 12NaFl.$$

Comme l'alumine, précipitée à l'état très-divisé, tend à envelopper la cryolithe, il est nécessaire d'employer celle-ci sous la forme de poudre d'une finesse extrême, et de remuer d'une manière continue pendant toute la durée de l'opération. Celle-ci est achevée, et la transformation voulue est complète lorsqu'il n'existe plus dans la liqueur ni soude caustique ni alumine. Le sel ammoniac, ajouté à un échantillon filtré, ne doit pas y produire de précipité d'alumine. En faisant bouillir la solution de fluorure de sodium avec de la chaux purgée de fer, on obtient de la soude caustique.

(1) Comparer Keferstein. *Industr. Blætter*, 1870, nos 46-48.

Avant que l'on n'ait su l'utiliser dans la fabrication du verre, le fluorure de calcium, dont il se forme de si grandes quantités dans la décomposition de la cryolithe, était un produit encombrant, c'est pour cette raison que M. R. Wagner (1) avait proposé de décomposer la cryolithe au moyen de la baryte. Le fluorure de baryum, obtenu comme produit secondaire, peut, par le sulfate de soude, être transformé en blanc fixe, et le fluorure de sodium résultant de la réaction, peut, au moyen de la chaux, ou mieux par la baryte, être converti en soude caustique.

Dans la fabrique Weber et comp., à Copenhague, on décomposait la cryolithe par l'acide sulfurique, d'après un procédé de M. Persoz (2). 1 molécule de cryolithe exige 6 molécules d'acide sulfurique. Les produits de la réaction sont de l'alumine, du sulfate de soude et de l'acide fluorique. En évaporant la solution, il se sépare d'abord du sulfate de soude que l'on transforme en carbonate par la méthode Leblanc. Les eaux-mères sont chargées de sulfate d'alumine avec lequel on prépare de l'alun. L'acide fluorique qui s'échappe étant un gaz dangereux, on a proposé de le retenir pour l'utiliser dans la fabrication de la potasse, à décomposer le feldspath et autres minerais semblables. Nonobstant ces précautions, ce mode de décomposition par l'acide sulfurique ne laisse pas que de présenter des inconvénients qui ont été relevés en détail par M. Sauerwein.

M. Schuh (3) a fait des expériences sur la décomposition de la cryolithe par la lessive de soude et par la calcination en présence de la vapeur d'eau. La cryolithe, finement broyée, se dissout dans un grand excès de solution sodique étendue et chaude, mais elle en est précipitée de nouveau par l'acide carbonique. Au contraire, dans un excès de solution concentrée, la cryolithe forme de l'aluminate de soude et du fluorure de sodium presque insoluble.

Si l'on dirige de la vapeur d'eau sur de la cryolithe chauffée au rouge blanc, l'acide fluorhydrique et le fluorure de sodium se volatilisent, et il reste une alumine pure et infusible sous la forme d'une masse blanche cristalline.

Préparation au moyen de la bauxite. — De même que la cryolithe, la bauxite est utile non-seulement à la préparation des composés aluminés mais aussi à la fabrication de la soude, vu que le premier produit qu'elle fournit est, comme pour la cryolithe, de l'aluminate de sodium.

M. Morin (4) décomposa le premier la bauxite par la soude caustique ou par le carbonate de soude. Dans le premier cas, on chauffe dans une chaudière le minerai pulvérisé avec une solution de soude, ce qui donne lieu à une solution d'aluminate de soude (5). M. Schwartz (6) a trouvé qu'en employant la wocheinite de la Carniole, 30 à 35 pour 100 d'alumine se dissolvent; surtout lorsque l'ébullition se fait dans une marmite de Papin. Si l'on veut opérer la décomposition par le carbonate, on chauffe au rouge vif, dans un four à réverbère, un mélange de bauxite et de carbonate de soude calcinée. Lorsque ce dernier sel est complétement décomposé, ce que l'on constate au moyen d'un échantillon retiré du four, qui ne doit plus faire effervescence avec les acides, on lessive la masse. Il est bon de faire ce lessivage sur un filtre au-dessous duquel, par condensation de vapeur d'eau, on raréfie l'air dans un espace clos. On évapore la solution à siccité et l'on a une poudre blanche avec une légère teinte jaune verdâtre, sèche au toucher, et facile à mettre en paquets.

Ce produit renferme :

Alumine	48 pour 100.
Soude	43 —
Sulfate de soude et chlorure de sodium	9 —

(1) *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 343.

(2) *Wagner's Jahresbericht*, 1859, p. 213.

(3) *Annales de chimie et de pharmacie*, t. LXXVI, p. 108.

(4) *Répert. de chim. appl.*, t. IV, p. 50 et 81.

(5) L'aluminate de sodium $Al^2O^3 . 6NaO$ renferme 52.97 pour 100 d'alumine et 47.21 pour 100 de soude.

(6) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCVIII, p. 156.

Ces dernières matières étrangères proviennent du carbonate de soude, elles sont sans inconvénient pour la plupart des applications. Le fer contenu dans le minerai peut, pendant la calcination, occasionner la formation de soude caustique. Le produit étant facilement soluble dans l'eau, on en sépare l'alumine en précipitant par l'acide carbonique ou par le carbonate de soude. M. Schwartz a, par ce procédé, retiré de la bauxite 53 pour 100 d'alumine.

On a essayé de remplacer le carbonate de soude par le sulfate. Un mélange de sulfate de soude et d'alumine peut être exposé à la chaleur rouge sans qu'il y ait réaction. Mais en présence de la vapeur d'eau, la décomposition a lieu, et il se forme de l'aluminate de soude. Le sulfate décompose aussi l'oxyde de fer de la bauxite, à une haute température bien entendu. Il se dégage de l'acide sulfureux et de l'oxygène, et il se forme du sodate de fer qui, dans le traitement ultérieur par l'eau chaude, se transforme en oxyde de fer et en soude.

Le mélange d'alumine et de sulfate de soude forme de l'aluminate de soude avec une grande acilité, si, avant la calcination, on lui ajoute une certaine quantité de charbon (charbon de de terre, coke, asphalte de goudron). Le charbon favorise la réaction, car il décompose l'acide bois, sulfurique du sulfate de soude en produisant de l'acide sulfureux.

La bauxite contenant du fer, la solution d'aluminate de soude, obtenue par le lessivage de la masse calcinée, est souillée par une combinaison de sulfure de sodium avec le sulfure de fer; cette combinaison, connue depuis la fabrication de la soude, est très-nuisible au but que l'on poursuit, et sa séparation est très-incommode. La transformation de la bauxite par cette méthode exigerait donc que le minerai fût au préalable débarrassé de son oxyde de fer; il faudrait en séparer de l'hydrate d'alumine pur, ce qui ne saurait être réalisé économiquement que si l'alumine est obtenue comme produit secondaire ou intermédiaire (1).

Il existe encore d'autres moyens pour décomposer la bauxite. Le nitrate de soude est complétement décomposé par l'alumine sous l'action d'une calcination prolongée. La préparation de l'acide nitrique au moyen du salpêtre chauffé avec de l'argile humide n'est-elle pas une des plus anciennes méthodes de préparalion de l'eau forte? Dans cette réaction il se forme de l'aluminate de soude, et les vapeurs rouges peuvent être employées à la fabrication de l'acide sulfurique. Ce procédé, qui d'abord avait été indiqué par R. Wagner (2), a encore ensuite été breveté deux fois en Angleterre (3).

Le sel marin, qui est le composé du sodium qu'on peut se procurer avec le plus de facilité, n'attaque la bauxite dans aucune condition, même au rouge, s'il est employé seul, mais il réagit sur elle en présence de la vapeur d'eau. M. Tilghmann (4) paraît avoir le premier, en 1847, appliqué cette réaction importante à la fabrication de la soude. Comme, dans l'état de la chimie industrielle à cette époque, on ne pouvait obtenir l'alumine que par la calcination du sulfate, ce procédé ne souffrait point d'objection. A la découverte de la bauxite il fut repris de nouveau. MM. Lechatellier et Jacquemart (5), dans la fabrique d'aluminium à Nanterre, et plus tard à Salindres, employèrent la bauxite pour produire l'aluminate de soude; ils mêlaient le minerai avec du sel marin et amenaient de la vapeur sur le mélange enfermé en vase clos, ou mieux dans un four à réverbère; en même temps ils faisaient réagir sur lui une température élevée. Dans cette opération, le sel marin, évidemment, se volatilise.

M. Gossage (6) se fit délivrer un brevet en 1863, d'après lequel, comme dans le procédé Tilghmann, le sel marin et la vapeur d'eau réagissent simultanément sur de l'alumine échauffée. Néanmoins la température très-élevée, car elle doit atteindre le rouge blanc, est un grand obstacle à l'emploi de cette méthode.

---

(1) Balard. Comparer les *Rapports* de A.-W. Hofmann. Londres, 1862, p. 69. — R. Wagner. Bayer. *Gewerbeblatt*, 1868, p. 68. — *Moniteur scientifique*, 1865, p. 343.

(2) *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 249.

(3) *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 148. Geiger dans ces Rapports : LE NITRE ET SES COMPOSÉS.

(4) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CVI, p. 196.

(5) *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 327.

(6) London. *Journal of Arts*, 1863, mars, p. 154.

M. R. Wagner (1) a proposé, pour la fabrication du carbonate de soude et des composés aluminés, de faire bouillir un excès d'alumine retirée de la bauxite avec une solution de sulfure de sodium obtenu par la réduction du sulfate de soude au moyen d'un carbure d'hydrogène. L'acide sulfurique mis en liberté pourrait être absorbé par la masse de Laming. L'aluminate de soude formé serait converti en soude et en alumine de la manière ordinaire.

Lorsqu'on met en contact de la poudre de bauxite avec de l'acide sulfurique modérément étendu, il se forme, sous un vif dégagement de chaleur, une abondante quantité de sulfate d'alumine qu'au moyen de l'eau chaude on peut facilement séparer de la silice restée à l'état insoluble. L'oxyde de fer naturellement se dissout en même temps dans le liquide. Mais tout le fer peut, d'après Schwartz, être éloigné, en évaporant la solution à siccité et en égouttant les cristaux sur des surfaces poreuses (2).

M. Gruneberg (3) a conseillé de faire réagir sur la bauxite l'acide sulfurique soluble de la kiésérite; cette idée mérite toute attention. En dissolvant la bauxite dans l'acide chlorhydrique et en ajoutant à la solution de chlorure d'aluminium du sel de potasse léger de Stassfurt et de la kiésérite, toute l'alumine se sépare sous forme d'alun, et dans les eaux-mères il reste du chlorure de magnésium. L'équation suivante explique la réaction :

$$Al^2Cl^6 + K^2SO^4 + 3MgSO^4 = H^2 3SO^4 . K^2SO^4 + 3MgCl^2.$$

Préparation de l'alun au moyen de scories des hauts-fourneaux. — Les scories des hauts-fourneaux que nous avons rangées dans le même groupe que l'argile, la cryolithe et la bauxite, sont depuis quelque temps employées à la préparation des composés aluminés.

Ce fut M. Crossley (4) qui, le premier, a appelé l'attention sur cette application. 100 tonnes de scories lui fournissaient plus de 33 tonnes d'acide silicique et 147 tonnes de sulfate d'alumine. D'après les données de M. J. Lürmann, ingénieur de l'usine George-Marie à Osnabruck, la meilleure méthode de traiter les scories dans ce but est la suivante (5) :

Les scories sont d'abord traitées par l'eau pour être réduits en granules; elles doivent contenir au moins 20 à 25 pour 100 d'alumine; on les porte ensuite dans un tonneau pourvu d'un agitateur et d'un robinet et on les y dissout dans la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique. Le sulfure de calcium des scories donne lieu à un dégagement d'acide sulfhydrique, ce qui a pour conséquence de dissoudre, à l'état de sous-oxyde, le fer qui se trouve dans les scories en quantité de $^1/_4$ à $^1/_2$ pour 100. L'excès d'acide sulfhydrique se rend dans des cuves remplies d'eau et placées à un niveau plus élevé. La solution doit avoir un léger excès d'acide afin qu'il ne reste pas de scories non dissoutes; car celles-ci se décomposeraient plus tard pendant la dissolution de l'alumine et en souilleraient les sels. Lorsque les scories se sont dissoutes, on introduit dans le liquide des fragments de carbonate de chaux très-pur, et on couvre le tonneau pour éviter l'oxydation du sous-oxyde de fer.

Le carbonate de chaux précipite toute l'alumine, et ne précipite pas de sous-oxyde de fer, ce qui est très-important. On évite ainsi l'évaporation de grandes quantités de sels, ce qui constitue une économie considérable de temps et de combustible. Lorsque l'alumine est entièrement précipitée, le repos s'établit au sein du liquide; la silice et l'alumine se déposent sur le fond du tonneau. On décante le liquide et l'on évapore, si l'on veut obtenir du chlorure de calcium. L'alumine et la silice sont lavées dans le tonneau fermé avec l'acide sulfurique formé dans l'opération; on obtient ainsi une alumine presque complétement exempte de fer; après en avoir écarté les pierres calcaires restantes, on la dessèche ensemble avec la silice, dont on la sépare ensuite par dissolution dans l'acide sulfurique. La silice très-divisée qui reste à l'état solide peut être employée avantageusement à la préparation du verre soluble.

Si la scorie renferme environ 25 pour 100 d'alumine, 42 pour 100 de chaux et 31 pour 100 de silice, en en dissolvant 100 livres dans 333 livres d'acide chlorhydrique à 34 pour 100, et

(1) *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 332.
(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCVIII, p. 158.
(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCIV, p. 465.
(4) *Chemical News*, 1869, t. XX, p. 55.
(5) J. Lürmann. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCIV p. 351.

en employant 58.5 livres d'acide sulfurique à 50° Baumé pour dissoudre l'alumine, on obtient environ 91 livres de chlorure de calcium, 180 livres d'alun soluble et 31 livres de silice. Si les scories renferment beaucoup moins de 25 pour 100 d'alumine, ce procédé ne présente plus aucun avantage.

Fabrication de l'alun au moyen des précipités formés dans la déphosphorisation des minerais de fer. — Ce procédé, qui se rapproche du précédent, repose sur une méthode de M. J. Jacobi (1), à Kladno, en Bohême, pour débarrasser les minerais de fer de phosphates basiques insolubles. On transforme ces derniers en phosphates solubles dans les acides, en traitant le minerai par l'acide sulfureux. Par la seule action de la chaleur, on sépare de la solution une partie de l'alumine et l'acide phosphorique.

Le précipité n'est pas très-constant dans sa composition. Il renferme environ 20 à 24 pour 100 d'acide phosphorique, 22 à 27 pour 100 d'alumine, 1 à 3 pour 100 d'oxyde de fer, 33 à 38 pour 100 d'eau, 8 à 10 pour 100 d'acide sulfurique et 3 à 7 pour 100 de matières insolubles.

Ces précipités formés par la chaleur sont, depuis quelque temps, transformés dans la fabrique de C. Rademacher et Comp., en phosphates pour engrais et en alun. Depuis le commencement de l'année 1873, époque à laquelle on commença à utiliser ainsi les phosphates de Kladno, jusqu'en septembre de la même année, on en prépara 1,800 quintaux d'alun de potasse. Cet alun est, en plus grande partie, livré au commerce à l'état cristallisé (2).

Fabrication d'alun avec des phosphates de Rodondo. — Parmi les matériaux de préparation que nous considérons en ce moment, nous pouvons encore ranger un minerai des Indes occidentales appelé *phosphate de Rodondo* et composé d'alumine, d'acide phosphorique et d'une faible proportion de fer. M. P. Spence (3), à Newton Head, s'est fait breveter un procédé de préparation d'alun au moyen de ce corps. L'opération est la suivante : On brise le minerai en petits fragments et on le chauffe au rouge avec du charbon dans un four à chaux; on le traite ensuite par l'acide sulfurique de 1.6 dans des bassines de plomb. Pour accélérer sa dissolution, on introduit de la vapeur d'eau dans le mélange. La quantité d'acide sulfurique à employer dépend de la richesse du minerai en alumine. Lorsque la dissolution est complète, on l'étend d'eau jusqu'à lui donner une densité de 1.45, et on la verse dans des vases de plomb fermés dans lesquels on fait pénétrer un courant de gaz ammoniac. Ce gaz est obtenu par la distillation des eaux ammoniacales provenant de la fabrication du gaz d'éclairage. Pour une tonne de minerai, on emploie, suivant la proportion d'alumine, 600 à 900 gallons d'eau ammoniacale. Lorsque la quantité nécessaire de gaz ammoniac a été introduite dans la solution, on laisse déposer et on décante dans des bassines de plomb où se séparent des cristaux d'alun d'ammoniaque. Les eaux-mères renferment de l'acide phosphorique et de petites quantités de sulfate d'alumine, de sulfate de fer, ainsi que de sulfate et de phosphate d'ammoniaque; elles peuvent, par un traitement convenable, être converties en matières applicables à l'agriculture.

M. B.-E.-R. Neurland (4) dissout directement le phosphate d'alumine naturel dans l'acide sulfurique, il ajoute à la solution décantée du sulfate d'ammoniaque et fait cristalliser.

M. Townsend (5), à Glasgow, traite les phosphates d'alumine par l'acide chlorhydrique, et mélange ensuite la solution avec du sulfate de potasse, d'ammoniaque, de soude ou de magnésie. Après la cristallisation de l'alun, on traite les eaux-mères pour en retirer l'acide phosphorique ou des phosphates.

Fabrication d'alun avec du feldspath. — La préparation d'alun avec des matériaux qui, comme le feldspath, renferment de l'aluminium et du potassium, n'a aujourd'hui pour l'in-

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCI, p. 245.
(2) A. Bauer. *Rapport sur l'Exposition de Vienne*, 1874, p. 27.
(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CC, p. 419.
(4) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1872, p. 124.
(5) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1872, p. 396.

dustrie qu'une importance très-subordonnée ; nous ne jetterons donc qu'un coup d'œil rapide sur la méthode concernant cette préparation.

D'après Sprengel, on décompose le feldspath avec du bisulfate de potasse et, après addition de carbonate de potasse, on le fond en une masse vitreuse. En épuisant par l'eau, on extrait le silicate de potasse soluble. Le résidu fixe est un silicate double d'alumine et de potasse, d'une composition analogue à celle de l'éléolithe; traité par l'acide sulfurique bouillant, il fournit de l'alun et de l'acide silicique insoluble. On dirige l'opération de telle sorte que la solution d'alun ne renferme pas un excès d'acide libre.

On peut aussi préparer l'alun en traitant par l'acide sulfurique un mélange de :

Feldspath.....	2 parties.
Spath fluor.....	3 —

On chauffe graduellement jusqu'au rouge modéré, et jusqu'à ce que les vapeurs d'acide fluorique cessent de se dégager. Il se forme d'abord du sulfate de calcium et de l'acide fluorhydrique; cet acide décompose les silicates avec formation d'hydrate de silicium. Le sulfate de calcium est décomposé dans une autre phase du procédé, et transporte son acide sulfurique sur l'alumine et la potasse. En épuisant la masse avec de l'eau on obtient de l'alun en dissolution.

Propriétés et application de l'alumine et de ses composés.

L'alumine anhydre, c'est-à-dire l'oxyde d'aluminium Al^2O^3, est un corps blanc, infusible aux plus hautes températures du four, et ne fondant que dans la flamme du gaz détonant, qui le transforme en un liquide visqueux. L'alumine hydratée, $Al^2(HO)^6$ (hydrate d'aluminium), est une gélatine blanche lorsqu'elle est obtenue par la décomposition d'un aluminate par l'ammoniaque; elle forme au contraire une masse cristalline lorsqu'elle a pris naissance sous l'action de l'acide carbonique sur la solution d'un aluminate alcalin. Modérément chauffée, l'alumine hydratée perd son eau d'hydratation en devenant brusquement incandescente et en diminuant de volume.

L'alumine est à la fois un acide et une base, et elle a dans les deux sens une importance égale dans l'industrie. Comme acide infusible, elle chasse, à une haute température, de leurs sels alcalins, les acides carbonique, sulfhydrique, azotique et sulfurique. — Ces deux derniers nécessairement décomposés en partie, le premier mêlé d'acide hypoazotique, et le second à l'état de mélange d'acide sulfureux et d'oxygène. Réfractaire comme la silice, elle a sur elle l avantage de pouvoir remplir le rôle d'une base.

Par son affinité pour les fibres textiles d'un côté et pour les matières colorantes de l'autre, l'alumine rend les plus grand services dans la teinture et dans l'impression des tissus, car, par son intermédiaire, on obtient la combinaison de la couleur avec la fibre organique. Toutes ces propriétés diverses donnent lieu à une foule d'applications.

Nous avons vu plus haut, en parlant de la bauxite, quel était l'emploi de l'alumine retirée de ce minerai, dans la fabrication de la soude et des composés aluminés ; nous allons montrer maintenant qu'elle est susceptible encore d'un grand nombres d'autres usages.

Elle peut servir à décomposer le spath pesant, ainsi que M. Gaudin l'a montré le premier pour l'alumine pure (1). Dans la réaction, il se dégage de l'acide sulfureux, et il se forme de l'aluminate de baryte soluble et transformable en chlorure de baryum et en hydrate d'alumine, par neutralisation partielle avec de l'acide chlorhydrique (2). En ajoutant de l'acide sulfurique, on peut produire du blanc fixe insoluble et du sulfate d'alumine. L'oxyde de fer de la bauxite n'est pas nuisible dans cette opération, vu que la baryte précipite complétement cet oxyde de ses solutions, de sorte qu'il ne saurait se mêler à l'alumine.

L'alumine décompose facilement le sulfate de zinc à la chaleur rouge. De là une application proposée par M. R. Wagner; c'est d'ajouter à la blende une certaine quantité de bauxite, afin

(1) *Comptes-rendus*, t. LIV, p. 687.
(2) *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 332.

d'en pouvoir extraire tout le zinc qu'elle renferme; auparavant cela était impossible, parce que la calcination de la blende produisait du sulfate de zinc, lequel, par voie de réduction, se transformait en sulfure. Le procédé ainsi modifié présente en même temps encore cet autre avantage que l'alumine forme avec le zinc une masse poreuse, dans laquelle l'accès de l'air est suffisant pour oxyder les dernières traces de blende (1).

Il résulte d'un article de M. Frantz (2) que, dans la papeterie, on emploie la wocheinite (bauxite) carniolienne pour l'ajouter à la pâte comme matière de remplissage.

L'alumine est employée généralement sous forme d'alun; nous avons déjà dit plus haut que l'on fait usage surtout d'alun de potasse ou d'ammoniaque, rarement d'alun de soude.

L'alun de potasse, $Al^2(SO^4)^3.K^2SO^4 + 24H^2O$, cristallise en octaèdres réguliers, perd 18 molécules d'eau à 60 degrés, et fond à 92 degrés dans son eau de cristallisation. Par la calcination, il perd son eau encore avant le rouge, et se boursouffle; il constitue alors l'alun calciné, qui est une masse blanche et poreuse.

100 parties d'eau	à 0	degré	dissolvent	3.9	parties d'alun de potasse.	
—	20	—		15.8	—	—
—	40	—		31.2	—	—
—	100	—		360.0	—	— (Poggiale.)

L'alun d'ammoniaque, $Al^2(SO^4)^3(AzH^4)^2SO^4 + 24H^2O$ donne de l'alumine pure par une forte calcination.

100 parties d'eau	à 0	degré	dissolvent	5.22	parties d'alun d'ammoniaque.
—	20	—		13.66	— —
—	40	—		27.27	— —
—	100	—		421.90	— —

L'alun neutre $Al^2(SO^4)^3.(AzH^4)^2SO^4 + 24H^2O$ se forme, lorsqu'on fait digérer à froid une solution d'alun avec de l'hydrate d'alumine, ou bien en traitant une solution d'alun par un carbonate alcalin jusqu'à formation d'un précipité persistant. En chauffant à 40 degrés une solution d'alun neutre, il se sépare de l'alun insoluble $Al^2(SO^4)^3.K^2SO^4.2Al^2(OH)^6$, et il reste en dissolution de l'alun ordinaire.

Lorsqu'une solution d'alun, qui renferme peu d'alun neutre, s'évapore dans l'air à la température ordinaire, on obtient de l'*alun cubique*, ainsi nommé à cause de la forme de ses cristaux. D'après les recherches de Otto, Hauer et Lövel, cet alun à la même composition que l'alun ordinaire. Il se trouve souvent mélangé dans l'alun de Rome.

Dans la teinture et dans l'impression, on préfère ordinairement à l'alun commun un alun neutre que l'on obtient en faisant bouillir :

Alun ordinaire.....	12 parties.
Chaux.....	1 —

L'emploi de l'alun neutre a pour but de prévenir l'altération des couleurs par des réactions acides.

Le principe actif de l'alun réside dans le sulfate d'alumine, car le sulfate de potasse ou de soude peuvent être remplacés par le sulfate d'ammoniaque sans qu'il en résulte le moindre changement dans les effets de l'alun. Il serait donc rationnel, d'après cela, d'employer le sulfate d'alumine pur. Ce sel se trouve dans le commerce où il est désigné sous le nom d'alun concentré; il forme une masse blanche légèrement translucide, se laissant couper au couteau. Mais la généralisation de son emploi rencontre des difficultés; il est trop facilement soluble dans l'eau (1 partie dans 12 parties d'eau froide) et il cristallise difficilement, ce qui empêche de l'obtenir complétement exempt de fer. C'est pourquoi l'on est obligé, pour toutes les applications où le fer est nuisible, de combiner le sulfate d'alumine au sulfate de potasse, bien que celui-ci soit coûteux et inactif, afin de rendre la cristallisation plus facile et partant sa purification plus complète.

Les applications de l'alun sont très-variées. La plus importante, celle qui est relative à la

(1) *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 332.
(2) *Polytechnisches Centralblatt*, 1874, p. 464.

teinture et à l'impression des tissus, où l'alun sert de mordant, repose, comme nous l'avons dit, sur la double affinité de l'alumine pour les fibres textiles et les matières colorantes.

L'action de l'alun sur la fibre de la laine a été étudiée par M. Paul Havrez, qui a publié ses recherches (1).

Il a trouvé notamment que de petites quantités d'alun agissent en déposant de l'hydrate d'alumine dans l'intérieur de la laine, tandis que si l'on emploie l'alun en quantités plus considérables, l'alumine déposée se redissout, de sorte que la laine traitée par beaucoup d'alun se colore d'une manière moins intense et moins vive, que si l'alun est employé en petites proportions. L'action de l'alun est plus énergique, lorsque le bain est employé à chaud et pendant un temps prolongé.

M. Havrez a cru pouvoir expliquer ce fait par la présence de la chaux dans l'eau ordinaire. Comme on pouvait supposer aussi que la différence d'action exercée par l'alun, suivant qu'il est employé en plus ou moins grande abondance, provenait d'une petite quantité d'alcali que la laine a retenue du lavage sous forme de soude ou de savon, ou qui s'est formée dans la laine même à l'état d'ammoniaque, M. Havrez lava préalablement la laine avec de l'eau légèrement additionnée d'acide nitrique; mais, même dans ce cas, il y eut décomposition de l'alun et dépôt d'alumine dans l'intérieur de la fibre. La décomposition de l'alun est donc opérée par la laine elle-même.

M. Reimann pense qu'il y a dissociation de l'alun en ses éléments. Il se précipite du sulfate d'alumine basique, et l'acide sulfurique, dissous dans une très-grande masse d'eau, n'exerce pas d'action dissolvante sur le sel basique déposé sur la fibre. Ce sel, par le contact prolongé avec l'eau, abandonnera encore une partie de son acide sulfurique et formera de l'hydrate d'alumine combinée seulement avec très-peu d'acide. Mais s'il y a beaucoup d'alun en dissolution, la formation du sel basique sera très-difficile, car à mesure qu'il se décomposera, il sera redissous de nouveau pour produire les combinaisons alunées basiques.

Quoi qu'il en soit, la pratique est parfaitement conforme aux expériences faites par M. Havrez. Tous les teinturiers de laines savent que le mordançage à l'alun n'est favorable à la teinture que dans une certaine limite. En général, on admet que, dans le traitement par l'alun, il faut en prendre un poids égal au dixième de celui de la laine que l'on veut teindre. Pour teindre 30 livres de laine, il faut employer 3 livres d'alun et 1,500 livres d'eau, de manière que la solution contienne 1/10 pour 100 d'alun.

Si, au lieu d'alun, on veut employer comme mordant le sulfate d'alumine, celui-ci doit être exempt non-seulement de fer, condition que remplissent ordinairement les bonnes sortes de ce sulfate, mais il est nécessaire aussi qu'il ne contienne pas d'acide sulfurique en excès. Pour découvrir l'acide libre, les réactifs ordinaires ne peuvent servir, vu que le sulfate d'alumine à une réaction acide. M. Giseke recommande les deux méthodes suivantes :

On triture 5 grammes de sulfate d'alumine solide avec 50 centimètres cubes d'alcool absolu, on jette le mélange sur un filtre et on lave avec de l'alcool absolu jusqu'à ce que le liquide filtré atteigne 100 centimètres cubes. Le sulfate d'alumine est insoluble dans l'alcool absolu, l'acide sulfurique, au contraire, se trouve en totalité dans le liquide qui a traversé le filtre et peut y être dosé au moyen d'une solution de soude normale. Mais ce titrage n'est pas très-exact quantitativement, car le sulfate d'alumine neutre n'est pas tout à fait insoluble dans l'alcool absolu. Le procédé suivant offre plus de précision.

Si, à une solution très-étendue de sulfate d'alumine ou d'alun, on ajoute quelques gouttes de teinture de bois de campêche, il se produit une coloration rouge violet intense très-caractéristique, dans le cas où le sel employé est neutre, et une coloration d'un jaune brun très-faible, si le sel renferme de l'acide libre. On peut ainsi reconnaître avec certitude la présence de 0.2 pour 100 d'acide sulfurique libre. Pour pouvoir apprécier exactement la nuance de la couleur, on la compare avec celle d'une liqueur normale, qui, dans 100 centimètres cubes, renferme 10 centimètres cubes d'alun de potasse dépourvu d'acide et 0^{cc}.5 de teinture

(1) P. Havrez. *Étude sur l'alunage des laines à teindre*. Bruxelles, 1872. — Voyez aussi le *Moniteur scientifique*, 1872, p. 598; — *Reimann's Fœrberztz.* 1872, p. 250; — *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCV, p. 441; — et *Wagner's Jahresbericht*, 1872, p. 702.

de campêche (qu'on prépare en faisant bouillir 1 partie de bois avec 1 partie d'eau, et en ajoutant 1/10 de volume d'alcool).

Pour le dosage quantitatif de l'acide libre, on fait une solution de 10 grammes de sulfate pour 100 centimètres cubes de liquide, on ajoute $0^{cc}.5$ de teinture et on titre avec de la solution normale, jusqu'à l'apparition d'un rouge violet intense.

M. W. Stein emploie l'outremer pour démontrer la présence d'acide libre dans le sulfate d'alumine. Du papier non collé, faiblement teint par l'outremer, est décoloré par l'acide sulfurique.

L'alumine est très-avantageusement employée dans la teinture et l'impression sous forme d'aluminate de soude. Déjà, en 1819, Macquer et Hausmann conseillèrent aux teinturiers l'emploi de l'aluminate de potasse. Avec ce mordant, les couleurs étaient, suivant la nature de la matière colorante, plus ou moins différentes de celles obtenues avec un mordant d'alun. Pour produire les mêmes nuances que l'alun, l'aluminate de soude doit être transformé en un mordant acide.

M. R. Wagner a fait remarquer (1) que le meilleur mordant d'alumine s'obtiendrait avec de l'aluminate d'éthylamine. L'éthylamine dissout facilement l'alumine; puis, la solution étant abandonnée dans l'atmosphère, toute l'éthylamine s'évapore, et il reste de l'alumine pure. Peut être l'industrie parviendra-t-elle un jour à préparer l'éthylamine sur une grande échelle et à bas prix.

L'aluminate de soude doit son activité à sa facile déeomposition, qui est opérée même par l'acide carbonique. Il se sépare de l'alumine qui, avec les matières colorantes, forme des laques.

M. P. Morin (2) qui a, un des premiers, employé l'aluminate de soude à la production des laques, réunit la solution de matière colorante à celle d'aluminate de soude, et précipite par l'acide sulfurique. Le ton des laques présente quelque différence suivant qu'on règle l'addition d'aeide de manière que le liquide reste alcalin ou devienne neutre ou acide.

Un inconvénient à relever dans la préparation des laques, c'est qu'elles ne se déposent pas facilement, que l'opération se fasse à froid ou à chaud, qu'on verse la matière colorante dans l'acide ou dans l'aluminate. On peut, dans une certaine mesure, aplanir cette difficulté en laissant se former la laque dans 1 litre d'eau seulement, si, pour son lavage, il est besoin de 3 litres d'eau. Lorsque la laque se forme, on la retourne vivement, puis on ajoute les 2 autres litres d'eau et l'on agite de nouveau. La laque se dépose alors de telle sorte qu'elle n'occupe que le tiers du volume du liquide.

M. Dullo (3) a fait connaître un procédé de préparation d'une alumine qui convient spécialement à la fabrication des laques. L'alumine précipitée par l'ammoniaque est gélatiniforme, se contracte fortement pendant la dessiccation et se fendille. L'alumine précipitée de l'aluminate de soude, par l'acide carbonique, à 50 degrés, est une poudre compacte. A une température élevée, cette poudre devient de plus en plus dense, mais le devient trop pour la teinture et l'impression des tapis; si la température est basse, l'alumine se sépare à l'état gélatineux et telle fournit l'ammoniaque. Elle s'obtient encore dans le même état, lorsqu'on fait bouillir de l'alun avec du zinc métallique; elle est alors rarement pure.

En procédant, au contraire, de la manière suivante, on obtient l'alumine sous la forme d'une poudre très-tendre nullement gélatineuse, se déposant bien et d'un grain d'une finesse extrême. On dissout 1 kilogramme d'alun dans 5 litres d'eau, on ajoute 5 grammes de sulfate de cuivre et environ 1/4 de kilogramme de rognures de zinc; on abandonne la liqueur pendant trois jours à une douce chaleur, en renouvelant l'eau de temps à autre. Le cuivre se précipite le premier et se dépose sur le zinc; les deux métaux forment ainsi un élément voltaïque assez puissant. Il se dégage de l'hydrogène, il se forme une solution de sulfate de soude, et l'alumine se sépare peu à peu à l'état d'une poudre très-fine; on laisse durer la réaction jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'alumine en dissolution, c'est-à-dire jusqu'à

(1) Bæyer. *Gewerbeblatt*, 1862, p. 233.

(2) *Répertoire de chimie appliquée*, t. IV, p. 81.

(3) *Deutsche Gewerbeztg*, 1865, n° 2. — *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXVI, p. 322.

ce que l'ammoniaque ne produise plus de précipité dans la liqueur. Si la réaction se prolongeait davantage, il se précipiterait aussi de l'oxyde de fer. L'alumine se lave facilement et ne subit pas de retrait en se desséchant.

Suivant le journal allemand *la Musterzeitung* (1), on peut, au moyen de l'aluminate de soude, fixer le rouge et le violet d'aniline sur coton. On laisse d'abord tremper le coton pendant douze heures dans un bain de soude de 4 à 5° Baumé, puis on le fait séjourner pendant un temps égal dans une solution d'aluminate, et finalement on le plonge dans un bain chaud de sel ammoniac pour fixer l'alumine. La teinture s'achève ensuite dans une solution et la couleur d'aniline chauffée à 50 ou 60 degrés.

L'acétate d'alumine est un composé très important dans la teinture. Avant le développement de l'industrie de la cryolithe et de la bauxite, on le préparait en décomposant le sulfate d'alumine par l'acétate de plomb, de baryte ou de soude. Mais depuis cette époque, on trouve plus avantageux de dissoudre l'alumine, précipitée de l'aluminate de soude, dans l'acide acétique (2). L'alumine se dissout mieux dans l'acide acétique, si, pour la préparer, on emploie l'acide chlorhydrique au lieu de l'acide carbonique. Dans ce dernier cas, la solubilité de l'alumine paraît être considérablement entravée par la présence de quantités notables de carbonate de soude. Suivant M. R. Wagner (3), on fait disparaître cet inconvénient en faisant digérer l'alumine pendant quelques jours, soit dans une solution d'acétate d'alumine renfermant un peu d'acide acétique libre, soit dans une solution de chlorure d'aluminium.

L'acétate d'alumine n'existe pas dans le commerce, les consommateurs le préparent eux-mêmes. Souvent il ne s'emploie pas à l'état pur, mais sous forme d'un mélange d'alun, d'acétate et de sulfate de potasse. On a alors le mordant rouge.

M. S.-M. Lyte (4) prépare l'acétate d'alumine en dissolvant du phosphate d'alumine dans l'acide phosphorique, et en précipitant par l'acétate de plomb. L'acétate d'alumine reste en dissolution dans le liquide. On utilise le phosphate de plomb en le transformant en acide phosphorique et en phosphore.

Souvent on ajoute au mordant rouge certaines substances, dans le but d'en empêcher la dessiccation trop rapide; les substances ajoutées sont la glycérine, le chlorure de zinc, le chlorure de sodium, etc.

M. Schultz (5) a proposé, comme mordant pour les couleurs de goudron, un mélange d'acétate d'alumine et d'arsénite de soude.

M. H.-C. Hahn (6) a décrit un procédé pour préparer directement un mordant d'alumine exempt de fer au moyen de la cryolithe. On mélange 100 poids de cryolithe en petits morceaux et lavée, avec 88 poids de lait de chaux, on étend un peu la masse et on la chauffe par la vapeur dans une cuve de bois, dans la construction de laquelle il n'entre pas de fer. Après l'ébullition, la décomposition est complète. A ce moment, la masse totale pèse environ 1,000 poids, ou mesure environ 840 volumes. Lorsque le fluorure de calcium s'est déposé, on soutire la lessive claire et on la dilue, avec l'eau du premier lavage, à 10° Baumé. On neutralise exactement avec de l'acide acétique du commerce dont il faut prendre environ 236 poids à 6° Baumé. On soumet à une clarification prolongée et on soutire les deux tiers de la solution saline qui fournissent de l'acétate de soude pur. A ce qui reste dans le vase, on ajoute le tiers de la quantité d'acide acétique que l'on a employé la première fois, et environ 46 poids d'acide sulfurique de 1.83; on obtient ainsi, en dissolution, un sel dont la composition peut être exprimée par la formule : $Na^2SO^4 + Al^2(SO^4.4C^2H^3O^2)$; ce mordant est incolore et absolument dépourvu de fer. Pour mordancer les tissus de coton, on emploie aussi l'hyposulfite d'alumine conformément aux indications données par M. E. Kopp.

De même qu'ils se combinent avec la fibre végétale, les composés d'alumine ont aussi de

(1) Comparer A.-W. Hofmann, *Reports by the Juries*. London, 1862, p. 69.
(2) *Deutsche Musterzeitung*, 1863, n° 1 — *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXIX, p. 475.
(3) *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 272.
(4) *Chemical News*, t. XXVII, n° 232.
(5) *Génie industriel*, 1864, p. 100.
(6) *Bergmænn Zeitung*, 1870, p. 67. — *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 232.

l'affinité pour la fibre animale. Sur cette propriété repose leur application dans la mégisserie, qui est un de leurs usages les plus importants. Le bain d'alun est formé d'un mélange d'alun et de sel marin en dissolution. On avait supposé, pendant longtemps, que c'est le chlorure d'aluminium ou chlorure d'oxyde d'aluminium formé dans la réaction de ces deux substances qui se combine avec la peau. Mais les travaux de M. Fr. Knapp (1) nous ont appris que l'addition de sel marin n'a pas pour but de décomposer le sel d'alumine. Celui-ci est fixé par la fibre sans être décomposé, et cela dans les proportions suivantes :

Alun	8.5 pour 100.
Sulfate d'alumine	27.9 —
Chlorure d'aluminium	27.3 —
Acétate d'alumine	23.3 —

D'ailleurs, 1 molécule d'alun et 3 molécules de sel marin mélangées ensemble ne se décomposent pas mutuellement. Le rôle du sel marin consiste plutôt à favoriser l'action de l'alun par voie endosmotique. La peau qu'on introduit dans le bain est imbibée d'eau. La solution d'alun doit chasser cette eau, et à mesure qu'elle dépose son alun dans la peau, elle doit y être remplacée par de la solution fraîche tant que la peau ne cesse de fixer d'alun. Or, cet échange dialytique entre l'eau et le liquide tannant s'effectue le mieux en présence du sel marin. Celui-ci est le véhicule endosmotique qui transporte l'alun sur la fibre de la trame organique jusqu'à l'en saturer. Le traitement par l'alun n'est pas l'opération finale du tannage, il ne sert, au contraire, qu'à préparer la peau à recevoir les autres matières tannantes, qui sont la graisse et des combinaisons de matières albuminoïdes avec l'alumine. C'est ainsi qu'il faut s'expliquer les excellents effets de ce que l'on appelle la *nourriture des peaux*, et qui, d'après une vieille pratique empirique consiste en alun, sel marin, jaune d'œuf et farine.

Dans le Chili, on emploie fréquemment dans le tannage une substance minérale appelée *polcura* et que l'on trouve dans les environs de San-Yago. C'est une poudre lâche, cristallinée, d'une couleur jaune sale, d'une saveur acide et astringente. Elle est composée, d'après une recherche de M. Schaper (2), de :

Eau	13.6 pour 100.
Parties solubles dans l'eau	24.2 —
Parties insolubles	62.2 —

Ces dernières renferment, outre la silice, de l'oxyde de fer, de l'alumine, de l'acide sulfurique et de la magnésie; la partie soluble contient du sulfate de potasse, de soude, de chaux et de magnésie, plus 9.7 pour 100 de sulfate d'alumine.

Suivant Knapp, on peut aussi, pour la préparation du cuir, se servir avec avantage d'un savon d'alumine insoluble. La meilleure manière de procéder, dans ce cas, c'est de traiter une solution de soude par une solution d'alun, et de pétrir la peau dans la masse tendre et bourbeuse qui a été précipitée. Le savon d'alumine peut aussi s'obtenir directement par la saponification de la graisse avec de l'aluminate de soude, procédé que M. Cambacérès avait indiqué le premier (3). La soude qui est mise en liberté est employée à dissoudre de nouvelles quantités d'alumine. Dans la fabrication des bougies, si l'on décompose le savon d'alumine par l'acide sulfurique, on peut avec la solution obtenir du sulfate d'alumine ou de l'alun, tandis qu'en employant un savon de chaux, la solution est un produit secondaire sans valeur. L'acide acétique décompose également le savon d'alumine, même à froid (4).

M. Puscher (5) conseille d'employer comme vernis la solution de stéarate d'alumine dans l'essence de térébenthine. Si ce vernis n'a pas l'éclat de celui de Dammare, il lui est supérieur par sa flexibilité et par son inaltérabilité à une température élevée; de sorte qu'il peut servir non-seulement à imperméabiliser les tissus de toute nature, mais encore comme enduit sur les objets métalliques qui ont à supporter l'influence d'une forte chaleur.

---

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXI, p. 311.
(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCII, p. 79.
(3) *Wagner's Jahresbericht*, 1855, p. 401.
(4) *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 667.
(5) *Wagner's Jahresbericht*, 1872, p. 819.

On a récemment tiré profit dans la fabrication du sucre, de la tendance du sulfate d'alumine à former de l'alun avec les sulfates de potasse et d'ammoniaque. MM. Duncan, S.-A.-R. Newlands et B.-E.-R. Newlands ont pris un brevet pour le procédé suivant (1) : A la solution de sucre, qui contient encore des sels de potasse et d'ammoniaque, on ajoute du sulfate d'alumine en quantité suffisante pour qu'il puisse se former de l'alun, lequel se sépare par cristallisation lorsqu'on refroidit la liqueur. Si le sirop ne renferme pas assez d'acide sulfurique, on lui ajoute une quantité nécessaire de cet acide, ou mieux de sulfate de magnésie pour être plus sûr de ne pas altérer le sucre. Au lieu de sulfate d'alumine pur, on peut employer un mélange de ce sel avec de l'acide phosphorique que l'on prépare en faisant agir l'acide sulfurique sur le phosphate d'alumine. On écarte l'excès d'alumine au moyen de la chaux, et s'il y a excès de celle-ci, on le neutralise par l'acide carbonique.

M. A. Gaffard (2) emploie une solution d'alun pour la conservation des œufs. Il plonge ceux-ci pendant trente à quarante minutes dans une solution de 5 kilogrammes d'alun dans 5 litres d'eau chauffée à 50 degrés, puis il les égoutte et les plonge une seconde fois dans la solution pendant quelques secondes.

La farine d'alun est quelquefois employée pour falsifier la farine du pain. Les boulangers croient par ce moyen donner au pain une plus belle apparence. Cet abus est surtout répandu en Angleterre, en France et en Hollande. On peut facilement découvrir la présence d'alun dans le pain au moyen de la teinture de bois de campêche. En plongeant le pain falsifié dans un mélange de cette teinture et de carbonate d'ammoniaque, et en le desséchant ensuite, il se colore en violet dont il prend successivement toutes les nuances jusqu'au bleu (3).

Il y a deux ou trois ans, de fortes réclames étaient publiées dans tous les journaux anglais pour un nouvel agent antiseptique et désinfectant, qui consistait essentiellement en chlorure d'aluminium. Il se débitait sous forme de liquide dit *chloralum*, en poudre, *chloralumpowder*, et sous le nom de *chloralum-wool and wadding*. D'après une analyse de M. Alex. Müller (4), la solution de *chloralum* renfermait 19.1 pour 100 de partie solide, dans lesquels se trouvaient 16 pour 100 de chlorure d'aluminium. Le même chimiste, ainsi que M. H. Fleck (5) pensent que les préparations de *chloralum* sont obtenues par la réaction d'acide chlorhydrique brut, mais assez exempt de fer, sur de la terre à porcelaine faiblement calcinée. La solution claire concentrée constitue le *chloralum;* tandis que la boue qui se dépose, évaporée avec le liquide qui y adhère, forme la poudre de chloralum. D'après M. Gamgée (6), ce chlorure d'alun se prépare en décomposant le chlorure de calcium par le sulfate d'alumine, et en évaporant la liqueur séparée du dépôt de plâtre. Tandis que M. H. Fleck (7) condamne ces préparations à cause de leur prix élevé et aussi parce qu'il les considère comme ayant un pouvoir désinfectant très-faible, M. J. Versmann s'en fait le défenseur. Il paraît que, sur une proposition de M. W.-S. Cooper (8), ou en Angleterre, du chloralum à la solution de chlorure de calcium qu'on y emploie fréquemment pour l'arrosage des rues, afin de réagir contre les influences nuisibles des matières organiques en putréfaction qui s'accumulent dans les rues.

Une combinaison d'alumine a contribué à la solution de la question tant de fois débattue de la conservation de la pierre. MM. Dent et Brown (9) ont découvert que l'oxalate d'alumine, solution acide d'hydrate d'alumine dans de l'acide oxalique aqueux, conserve parfaitement la pierre, sur laquelle il suffit de l'appliquer avec une brosse. Ce procédé très-simple convient également pour la doloamite, le marbre, le calcaire fin, l'ardoise, la craie, etc. On peut

(1) *Patent specification* du 8 août 1871 (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1872, p. 339).
(2) *Wagner's Jahresbericht*, 1873, p. 683.
(3) *Chemical News*, 1872, t. XXV, p. 238, et *Wagner's Jahresbericht*, 1872, p. 478.
(4) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1872, p. 519.
(5) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCIII, p. 223.
(6) *Archiv. der Pharmac.*, t. CXCVI, p. 181.
(7) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCIII, p. 223.
(8) *Moniteur scientifique*, 1868, p. 919, et *Wagner's Jahresbericht*, 1868, p. 446.
(9) *Deutsche Industrie Zeitung*, 1870, p. 470.

aussi de cette manière préparer des imitations de pierres lithographiques avec du calcaire. finement grenu La craie acquiert par ce liquide la dureté du spathfluor; elle devient ainsi plus dure que le marbre. L'alumine qui remplit les pores des pierres et recouvre leur surface empêche non-seulement la poussière et l'humidité d'y pénétrer, mais elle permet en outre, grâce à son insolubilité, d'en nettoyer facilement la surface de l'humidité ou de la poussière qui s'y déposent.

MM. Lewin (1) imprègnent les grès de Neuendorf, près Pirna, d'une solution de silicate de soude. La silice est appliquée sur la pierre à l'état de verre soluble de potasse ; l'alumine, à l'état de sulfate. Après le traitement, le grès se laisse polir comme du marbre. En ajoutant à ces liqueurs diverses matières colorantes, on peut donner aux surfaces les teintes les plus variées. Si l'on expose la pierre ainsi imprégnée à une température élevée, elle subit une sorte de vitrification. Ces pierres paraissent aussi opposer alors une grande résistance à l'action du feu, de l'air et de l'humidité.

Le plâtre aluné ou ciment français est très-connu et très-estimé comme matière à stuc, etc. Il durcit lentement et acquiert une solidité considérable. D'après les récentes recherches de M. Landrin (2), ces propriétés ne sont pas dues au traitement du plâtre par une solution d'alun, mais à la neutralisation du carbonate de chaux, dont le plâtre renferme toujours une certaine quantité, par l'acide sulfurique.

En traitant le plâtre uniquement par l'acide sulfurique, M. Landrin a obtenu de meilleurs résultats qu'avec l'alun employé jusqu'alors. (Voyez l'article *Calcium*.)

L'aluminate de soude est, d'après le *Chemical News* (3), souvent employé à la place de la cryolithe dans la fabrication de la demi-porcelaine, dont on fait les cloches pour les flammes de gaz, etc. On évite ainsi le dégagement du gaz fluosilicique auquel donne lieu l'emploi de la cryolithe et qui attaque le verre. On remplace dans la composition vitreuse 1 quintal 3/4 de cryolithe et 1/10 de quintal de soude caustique par 1 quintal d'aluminate de soude. Ce sel provenant des fabriques de cryolithe et de bauxite est complétement dépourvu de fer, ce qui n'a jamais lieu pour la cryolithe.

Les autres applications de l'alun et des composés aluminés en général, très-nombreuses et très-variées, mais n'ayant pas fait dans ces dix dernières années de progrès digne d'être signalé, ne trouveront pas mention ici.

(*La suite des rapports à la prochaine livraison*).

REVUE DE MÉMOIRES ALLEMANDS

Par Frédéric Reverdin

Sur les acides anthraflaviques et isoanthraflaviques.

Par MM. E. Schunk et H. Roemer.

Les auteurs ont annoncé dans un précédent Mémoire la découverte d'un acide isomère de l'acide anthraflavique auquel ils donnent le nom d'acide isoanthraflavique, et qui se prépare de la manière suivante : La matière première préparée par M. Perkin s'obtient en précipitant par l'acide chlorhydrique une solution provenant du traitement de l'alizarine brute par de l'eau de chaux. On en sépare d'abord de l'anthraquinone en dissolvant le précipité dans une lessive de soude étendue; la solution filtrée donne, par addition d'acide chlorhydrique, un précipité jaune qui se dissout en partie à froid dans l'eau de baryte; la solution rouge sang est précipitée par les acides en flocons verts, puis jaunes; ce précipité, soumis plusieurs fois

(1) *Notizblatt*, 1874, n° 23.
(2) *Comptes-rendus*, t. LXXIX, p. 658.
(3) *Chemical News*, 1870, p. 317, et *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCIV, p. 412.

à la cristallisation dans l'alcool, donne une substance qui cristallise en aiguilles jaunes. Ce composé, séché à 150 degrés, a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé. I	II	III	IV	V	Calculé pour $C^{14}H^{8}O^{4}$.
C =	69.79	69.48	69.89	69.85	69.94	70.00
H =	3.62	3.48	3.71	3.75	3.74	3.33

L'acide isoanthraflavique cristallise avec de l'eau ; une partie s'échappe lorsqu'on la sèche sur l'acide sulfurique, mais les cristaux conservent encore leur éclat tant qu'on ne les chauffe pas à 120 degrés.

Les auteurs ont également analysé le sel de baryte qui possède la formule $C^{14}H^{6}BaO^{4}$.

Acide anthraflavique. — La partie insoluble dans l'eau de baryte, dont il a été parlé plus haut, se compose d'acide anthraflavique.

Le sel de baryte de cet acide ressemble beaucoup au sel de baryte de l'acide isoanthraflavique, mais il est insoluble. Il se décompose peu à peu à l'air et cristallise avec 2 molécules d'eau.

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE ISOANTHRAFLAVIQUE ET DE L'ACIDE ANTHRAFLAVIQUE

Acide isoanthraflavique.	**Acide anthraflavique.**
Cristallise dans l'alcool aqueux avec de l'eau de cristallisation.	Cristallise sans eau.
Point de fusion au-dessus de 330 degrés.	*Idem.*
Moins soluble dans l'acide acétique glacial que dans l'alcool.	*Idem.*
Presque insoluble dans la benzine, le chloroforme et l'éther.	*Idem.*
Soluble dans l'acide sulfurique concentré et chaud avec une couleur rouge foncé.	Soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur jaune.
Facilement soluble dans l'eau de baryte à froid.	Insoluble dans l'eau de baryte froide.
Facilement soluble dans l'eau de chaux.	Difficilement soluble dans l'eau de chaux à froid, et moins soluble dans l'eau de chaux bouillante.
L'acide carbonique précipite de la solution aqueuse du sel de baryte l'acide anthraflavique. Le sel se forme de nouveau par l'ébullition.	*Idem.*
Soluble dans l'acétate de plomb alcoolique.	*Idem.*
Les solutions dans les alcalis et les terres alcalines sont colorées en rouge intense.	Les solutions dans les alcalis et les terres alcalines sont plus ou moins colorées en rouge jaune.
Sublime en aiguilles et en feuilles jaunes et brillantes.	*Idem.*
Ne se fixe pas sur les mordants.	*Idem.*

DÉRIVÉS

1° *Acide isoanthraflavique tétrabromé.* — On le prépare en faisant arriver un grand excès de brome dans une solution alcoolique d'acide isoanthraflavique. La solution se prend au bout de quelques minutes en une bouillie cristalline formée d'aiguilles jaunes, difficilement solubles dans l'alcool, plus facilement solubles dans l'acide acétique glacial.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{4}Br^{4}O^{4}$.
C =	30.02	30.21
H =	1.18	0.71
Br =	57.45	57.55

2° *Acide anthraflavique tétrabromé.* — Il se prépare de la même manière que le précédent.

Il est presque insoluble dans tous les dissolvants généralement employés; les auteurs ont purifié le produit brut en le faisant bouillir plusieurs fois avec de l'alcool pour enlever l'acide anthraflavique non attaqué.

L'analyse a donné les résultats suivants :

		Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^4Br^4O^4$.
C	=	30.02	30.21
H	=	1.09	0.71

3° *Acide isoanthraflavique diacétylé.* — On l'obtient par l'action de l'anhydride acétique sur l'acide isoanthraflavique à 160-180 degrés. Ce composé est assez difficilement soluble dans l'alcool, plus facilement dans l'acide acétique glacial. Il cristallise dans l'alcool en cristaux jaunes qu'on ne peut distinguer sans l'aide du microscope; ces cristaux fondent à environ 195 degrés. L'acide isoanthraflavique diacétylé possède la formule $C^{14}H^6(C^2H^3O)_2O^4$. La potasse alcoolique enlève par l'ébullition le groupe acétyle de ce composé et les acides précipitent l'acide isoanthraflavique.

4° *Acide anthraflavique diacétylé.* — Cet acide, déjà décrit par Perkin, se distingue du précédent par sa facile cristallisabilité et par son point de fusion, 227 degrés (Perkin indique 228-229 degrés.).

5° *Acide isoanthraflavique diéthylé.* — On l'obtient en chauffant à 120 degrés de l'acide isoanthraflavique en solution alcoolique avec de l'iodure d'éthyle et de la soude caustique.

La réaction est terminée au bout de quelques heures; le composé qui prend naissance est insoluble dans la potasse caustique et quelques cristallisations dans l'alcool suffisent pour l'obtenir en aiguilles longues, brillantes et jaunes.

L'acide isoanthraflavique diacétylé est insoluble dans l'eau; il se dissout peu dans l'alcool et l'éther, mieux dans l'acide acétique glacial et la benzine; l'acide sulfurique concentré le dissout très-facilement avec une couleur violette. Sa solution est caractérisée par deux lignes d'absorption situées dans le vert et le jaune du spectre; si elle est concentrée, elle présente encore une ligne d'absorption dans le bleu.

Ce composé fond à 193-194 degrés et donna à l'analyse les résultats suivants :

		Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^6(C^2H^5)^2O^4$.
C	=	72.52	72.97
N	=	5.45	5.40

6° *Acide anthraflavique diéthylé.* — Cet acide, qui se prépare comme le précédent, cristallise en cristaux jaunes, mais moins colorés; ses propriétés sont identiques à celles de son isomère. Cependant, sa solution dans l'acide sulfurique est colorée en rouge et présente une raie d'absorption sur la limite du vert et du bleu; cette raie est plus nette que celle que donne l'acide anthraflavique dans les mêmes conditions.

L'acide anthraflavique diéthylé fond à 232 degrés et se prend par le refroidissement en gros cristaux prismatiques, propriété qui est également commune à l'acide isoanthraflavique diéthylé.

L'analyse a donné les résultats suivants :

		Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^6(C^2H^5)^2O^4$.
C	=	72.72	72.97
H	=	5.43	5.40

7° *Acide anthraflavique diméthylé.* — Cet acide se prépare comme les précédents en remplaçant l'iodure d'éthyle par de l'iodure de méthyle. Ses propriétés sont à peu près les mêmes que celles de la combinaison diéthylée.

L'acide anthraflavique diméthylé fond à 247-248 degrés; les auteurs donneront prochainement quelques nouveaux détails sur les deux acides dont il vient d'être question.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 9e année, p. 379 et suiv.)

Sur une méthode facile pour la préparation des hydrocarbures condensés.

Par M. Watson Smith.

La naphtaline, comme l'auteur l'a fait remarquer dans un autre Mémoire, se décompose lorsqu'on la fait passer dans un tube chauffé au rouge en hydrogène et en un hydrocarbure condensé, l'isodinaphtyle, lequel est à la naphtaline ce que le diphényle est à la benzine.

$$C^6H^6 \left\{ \begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix} \right. \qquad C^{10}H^8 \left\{ \begin{matrix} C^{10}H^7 \\ | \\ C^{10}H^7 \end{matrix} \right.$$

Par cette méthode, le rendement en isodinaphtyle n'est pas considérable; aussi l'auteur a-t-il essayé, d'après les conseils de M. le professeur Merz, une méthode qui consiste à faire passer dans un tube chauffé au rouge les vapeurs de naphtaline mélangées à celles de chlorures métalliques faciles à réduire. Il fait passer dans un tube chauffé au rouge un mélange de vapeurs de naphtaline et de trichlorure d'antimoine; il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique et la portion distillée laisse à la distillation, outre l'antimoine métallique, un résidu qui ne bout qu'à une très-haute température et qui possède tous les caractères de l'isodinaphtyle brut. On obtient l'isodinaphtyle complétement pur en le faisant cristalliser dans la benzine ou l'acide acétique cristallisable.

L'isodinaphtyle cristallise en tables incolores, il fond à 186-187 degrés et possède la formule $C^{20}H^{14}$, comme le prouve l'analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{20}H^{14}$.
	—	—
Carbone	93.97	94.48
Hydrogène	5.50	5.52

La réaction peut être exprimée par la formule suivante :

$$6\,C^{10}H^8 + 2\,SbCl^3 = Sb^2 + 6\,HCl + 3 \left\{ \begin{matrix} C^{10}H^7 \\ | \\ H^7C^{10} \end{matrix} \right.$$

Le rendement en isodinaphtyle est assez considérable pour permettre à l'auteur de faire des recherches sur cet hydrocarbure.

Le tétrachlorure d'étain agit encore plus facilement sur la naphtaline que le trichlorure d'antimoine, il se forme beaucoup d'acide chlorhydrique, du bichlorure d'étain, de l'étain, de l'isodinaphtyle et des produits chlorés.

L'auteur a préparé par la même méthode du diphényle et il se propose de soumettre ce nouveau procédé à une étude plus approfondie.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 9e année, p. 467 et suiv.)

Action de l'acide nitreux sur l'acétanilide.

Par M. Otto Fischer.

En faisant agir l'acide nitreux sur les amines secondaires, on a jusqu'à présent toujours obtenu des dérivés nitrosés dans lesquels le caractère basique est prépondérant. Dans ces composés, le groupe NO est lié à l'atome d'azote; ils prennent naissance d'après l'équation suivante :

$$\left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \right\} NH + HNO^2 = H^2O + \left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \right\} N - NO$$

L'auteur a trouvé intéressant de soumettre à la même réaction des composés renfermant un radical acide, comme l'acétanilide pur.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide nitreux dans une solution refroidie d'acétanilide dans l'acide acétique, jusqu'à ce que la liqueur devienne verte, on obtient, en coulant la solution dans une grande quantité d'eau, un précipité jaunâtre qui possède la composition et les caractères de la nitrosoacétanilide.

Ce composé, purifié par plusieurs dissolutions dans l'acide acétique et précipitations par l'eau, a donné à l'analyse les résultats suivants :

		Calculé.	Trouvé.	
C	=	58.43 pour 100.	58.8 pour 100.	58.7 pour 100.
H	=	4.87 —	4.77 —	4.79 —
N	=	17.07 —	16.8 —	.....

La nitrosoacétanilide, ou, d'après la nomenclature de M. Witt, l'acétylphénylnitrosamine, prend naissance en vertu de l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}NH + HNO^2 = H^2O + \left\{\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}N - NO$$

Ce composé est très-peu stable; on ne peut pas le conserver longtemps, même sur l'acide sulfurique; il se décompose au bout de peu de temps en dégageant des vapeurs nitreuses.

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau, il fond, puis se décompose en une masse résineuse; il est facilement soluble dans l'alcool, l'acide acétique, l'éther, mais il ne cristallise pas dans ces dissolvants; on peut cependant l'obtenir à l'état cristallin lorsqu'on évapore rapidement sa solution étherique sur un verre de montre.

Lorsqu'on traite la nitrosoacétanilide par l'acide phénique et l'acide sulfurique, on peut observer la réaction signalée par Liebermann pour les composés qui renferment le groupe NO.

La nitrosoacétanilide fond à 40-41 degrés, elle se décompose complétement à 46 degrés. Les poussières de ce composé provoquent des éternuements prolongés.

En réduisant la nitrosoacétanilide au moyen des divers agents réducteurs, l'auteur a toujours obtenu de l'acétanilide.

L'acétanilide se comporte donc vis-à-vis de l'acide nitreux de la même manière que les amines secondaires à radicaux alcooliques, et le caractère plus ou moins basique des amines secondaires paraît avoir une certaine influence sur la stabilité des nitrosamines qui en dérivent.

L'auteur se propose de poursuivre l'étude de l'action de l'acide nitreux sur d'autres amines à radicaux acides.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 9e année, p. 463 et suiv.)

Sur les produits d'addition de l'aldéhyde.

Par M. Robert Schiff.

CONSTITUTION DE L'ALDÉHYDE-CHLORACÉTYLE

M. Wurtz a remarqué parmi les produits de l'action du chlore sur l'aldéhyde un composé possédant la formule empirique $C^4H^7O^2Cl$.

M. Simpson prépara plus tard ce même composé par l'addition directe du chlorure d'acétyle à l'aldéhyde.

M. Würtz crut que la structure de ce composé pouvait être représentée par une des deux formules suivantes :

tandis que MM. Kræmer et Pinner proposaient la formule :

En étudiant quelques produits d'addition de l'aldéhyde, l'auteur a eu l'occasion de réunir un certain nombre de preuves expérimentales pour déterminer la structure du composé en question.

La formule qui paraît la plus rationnelle, d'après les données connues sur la constitution des produits d'addition de l'aldéhyde, est la suivante :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C \end{array} \begin{cases} - OC^2H^3O \\ - Cl \\ - H \end{cases}$$

Cette formule est donnée par Erlenmeyer dans son *Traité de chimie*. L'expérience est venue confirmer cette manière de voir.

M. Geuther a obtenu par la combinaison directe de l'anhydride acétique avec l'aldéhyde le diacétate d'éthylidène, dont la formule est bien établie, puisque ce composé se décompose, en solution alcaline en 2 molécules d'acétate et en aldéhyde d'après l'équation suivante :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C \end{array} \begin{cases} - OC^2H^3O \\ - OC^2H^3O \\ - H \end{cases} + \begin{cases} NaOH \\ NaOH \end{cases} = 2C^2H^3O^2Na + H^2O + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C \end{array} \begin{cases} = O \\ - H \end{cases}$$

L'auteur supposa, non sans raison, comme le prouve la suite de ses recherches, que si l'on pouvait remplacer dans l'aldéhyde-chloracétyle l'atome de chlore par le groupe $C^2H^3O^2$, et prouver l'identité du corps ainsi obtenu avec le diacétate de M. Geuther, on pourrait établir d'une manière définitive la structure du composé qui prend naissance par l'action du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde.

On prépara dans ce but, d'après la méthode de M. Simpson, une certaine quantité de chloracétyle-aldéhyde, en chauffant au bain-marie dans des vases fermés des quantités équivalentes de chlorure d'acétyle et d'aldéhyde. La solution devient brune et passe à la distillation entre 70-140 degrés ; on recueillit par quelques fractionnements un produit passant entre 118 et 125 degrés. Cette fraction lavée, séchée, puis distillée à nouveau, donna un produit passant entre 120-124 degrés, point d'ébullition conforme à celui qui avait été donné par M. Simpson.

L'auteur employa la double décomposition pour remplacer dans le chloracétyle-aldéhyde l'atome de chlore par le reste de l'acide acétique, c'est-à-dire qu'il introduisit dans la solution alcoolique du composé en question une solution alcoolique de la quantité équivalente d'acétate de potasse. Il se sépare aussitôt un précipité abondant de chlorure de calcium, tandis que l'odeur du chloracétyle-aldéhyde disparaît complétement. On filtre et on chauffe quelque temps la solution au bain-marie pour achever la réaction, on distille l'alcool au bain-marie, puis on sépare de la solution l'acétate de potasse en excès. Le liquide fractionné passe à la distillation entre 163-168 degrés ; M. Geuther donne comme point d'ébullition du diacétate-d'éthylidène 168 degrés.

L'auteur a cherché à préparer une certaine quantité de ce composé d'après la méthode de M. Geuther, sans arriver à obtenir un produit distillant à une température absolument contante. Cependant, en prenant le poids spécifique du produit préparé d'après la méthode de M. Geuther et du produit dont il a été parlé précédemment, on a pu s'assurer qu'ils étaient identiques.

L'analyse a donné les résultats suivants :

		Calculé.	Trouvé.
C	=	49.31 pour 100.	48.91 pour 100.
H	=	6.85 —	6.77 —

On peut donc bien attribuer au chloracétyle-aldéhyde la formule de structure :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C \end{array} \begin{cases} - OC^2H^3O \\ - Cl \\ - H \end{cases}$$

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 9e année, p. 304 et suiv.)

Suite de l'article précédent.

COMBINAISONS DE L'ALDÉHYDE-AMMONIAQUE ET DES ESSENCES DE MOUTARDE

Le but des recherches dont nous allons rendre compte est de prouver expérimentalement que la formule

$$C \equiv H^3$$
$$\Big| \{ -OH,\ -H,\ -NH^2$$
$$C$$

convient bien à l'aldéhyde-ammoniaque.

On a commencé par chercher des preuves en faveur de l'existence du groupe NH^2.

On sait, d'après les travaux de MM. Hofmann et Weith, que les essences de moutarde ont une grande tendance à s'unir directement à des atomes complexes, et particulièrement aux composés qui renferment le groupe NH^2, comme l'ammoniaque, les amines primaires, l'acide amido-benzoïque. Dans cette réaction très-nette, il se forme une sulfurée substituée :

$$C\{=N-C^6H^5,\ =S \;+\; C^6H^5.NH^2 \;=\; C\begin{cases} \text{——} N\{-H,\ -C^6H^5 \\ =S \\ \text{——} N\{-C^6H^5,\ -H \end{cases}$$

En se basant sur ce fait, on pouvait espérer prouver l'existence du groupe NH^2 dans l'aldéhyde-ammoniaque, en traitant celle-ci par une essence de moutarde, ce qui devrait donner lieu à la réaction suivante :

$$C\{=N-C^6H^5,\ =S \;+\; \begin{matrix} CH^5 \\ | \\ C \end{matrix}\{-OH,\ -NH^2,\ -H \;=\; C\begin{cases} -N\{=H,\ -C^6H^5 \\ -S \\ -NH-C\{-OH,\ -CH^3,\ -H \end{cases}$$

Le composé qui doit prendre naissance dans ce cas est l'oxéthyl-phénylsulfurée, dans laquelle on pourrait prouver l'existence du groupe hydroxyle pour en déduire la formule de constitution de l'aldéhyde-ammoniaque.

Ce composé se forme en effet très-probablement, mais la réaction n'est pas très-nette et on obtient plutôt un de ses dérivés.

ACTION DE L'ALDÉHYDE-AMMONIAQUE SUR L'ESSENCE DE MOUTARDE PHÉNYLIQUE

On chauffe au bain-marie 1 molécule d'essence de moutarde phénylique et 2 molécules d'aldéhyde-d'ammoniaque en solution alcoolique; la solution se prend par le refroidissement en une masse cristalline qui fut filtrée et lavée avec de l'alcool; on obtient au bout de quelques cristallisations dans l'alcool bouillant des aiguilles blanches dont le point de fusion est à 148 degrés. Ce composé, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants, qui lui assignent la formule $C^{22}H^{31}N^5O^2S^2$.

		Trouvé. I	Trouvé. II	Calculé pour $C^{22}H^{31}N^5O^2S^2$.
C	=	57.33	57.26	57.27
H	=	7.05	6.95	6.72
N	=	15.30	.....	15.18
S	=	14.42	.....	13.89

Il est très-difficile de se faire une idée exacte de la structure anatomique d'une molécule aussi compliquée que celle du composé en question; on doit se contenter de faire des hypothèses.

Il est probable que la réaction signalée peut être rapprochée de celle que M. Nencki a observée en faisant agir l'aldéhyde-ammoniaque sur la sulfo-urée et qu'il a exprimée par l'équation suivante :

$$C\begin{cases} \text{---} NH^2 \\ = S \\ \text{---} NH^2 \end{cases} + 2\begin{cases} CH^3 \\ | \\ C\begin{cases} - OH \\ - H \\ - NH^2 \end{cases} \end{cases} + NH^3 + H^2O + \left(C\begin{cases} \text{---} NC^2H^5 \\ = S \\ \text{---} NC^2H^5 \end{cases} + NH^3 \right)$$

La réaction observée par l'auteur pourrait s'exprimer d'une manière analogue par l'équation suivante :

$$2\,C\begin{cases} \text{---} NC^6H^5 \\ = S \end{cases} + 2\begin{cases} CH^3 \\ | \\ C\begin{cases} - OH \\ - H \\ - NH^2 \end{cases} \end{cases} = 2H^2O + NH^3 + \left[2\left(C\begin{cases} \text{---} N\begin{cases} - C^2H^3O \\ - C^6H^5 \end{cases} \\ = S \\ \text{---} N = C^2H^5 \end{cases} \right) NH^3 \right]$$

Cette équation exprime également la formation des combinaisons allylique et éthylique en ayant soin de remplacer le groupe C^6H^5 par C^3H^5 et C^2H^5.

Le composé dont il vient d'être parlé n'est pas attaqué par les acides à froid ; à chaud, il y a un fort dégagement d'aldéhyde ; les acides concentrés et les solutions alcalines agissent de la même manière.

ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE ANHYDRE

Si l'on chauffe au bain-marie la combinaison phénylique avec de l'acide acétique anhydre, elle se dissout rapidement et la solution prend une couleur foncée.

Pendant la durée de la réaction, on remarque l'odeur d'aldéhyde, ce qui rend peu probable la formation d'un dérivé par cette méthode.

Il se sépare par le refroidissement une grande quantité de cristaux bien formés, qui furent lavés, cristallisés à nouveau dans l'alcool bouillant et soumis à l'analyse.

Ces cristaux fondent à 173 degrés sans se décomposer.

L'analyse leur assigne la formule de l'acétylphénylthiosinnamine :

$$C\begin{cases} \text{---} N\begin{cases} - H \\ C^6H^5 \end{cases} \\ = S \\ \text{---} N\begin{cases} - C^2H^3O \\ - H \end{cases} \end{cases} = C^9H^{10}N^2OS$$

	Calculé.	Trouvé.	
C =	55.67	55.40	55.36
H =	5.15	5.26	5.07
N =	14.44	.....	.....
S =	8.25	.....	.....

Ce composé se présente sous la forme de feuilles blanches, très-facilement solubles dans l'acide acétique glacial, l'éther et le chloroforme, un peu plus difficilement dans l'alcool.

ACTION DE L'ALDÉHYDE-AMMONIAQUE SUR L'ESSENCE DE MOUTARDE ALLYLIQUE

On obtient par la même méthode que celle qui a été décrite un composé analogue à la combinaison phénylique et possédant la formule :

$$\left[\left(C\begin{cases} \text{---} N\begin{cases} - C^2H^5O \\ - C^3H^5 \end{cases} \\ = S \\ \text{---} N - C^2H^5 \end{cases} \right)_2 + NH^3 \right] = C^{16}H^{31}N^5S^2O^2$$

Ce corps est facilement soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'eau bouillante, un peu moins dans l'eau froide.

La combinaison allylique est moins stable que la combinaison phénylique; elle se décompose déjà lorsqu'on la fait cuire dans une solution alcoolique étendue, il se dégage de l'aldéhyde et de l'ammoniaque.

Elle est également décomposée, mais plus rapidement, par les alcalis et les acides.

Lorsqu'on chauffe la solution aqueuse de la combinaison allylique, elle laisse par évaporation un sirop qui fut divisé en deux parties; l'une fut mise de côté et l'autre décomposée par de l'acide chlorhydrique à 50 pour 100. Il se sépare bientôt de cette dernière solution des aiguilles blanches qui furent filtrées, lavées avec de l'alcool et de l'éther, et soumises à l'analyse. Le composé en question fut reconnu pour du chlorhydrate d'allylthiosinnamine.

La formation de l'allylthiosinnamine par la décomposition de la combinaison allylique peut être obtenue d'une manière plus simple.

En effet, la partie du sirop qui avait été laissée de côté cristallisa au bout d'un mois environ et laissa déposer de l'allylthiosinnamine.

La formule $C^{4}H^{8}N^{2}S$ demande :

C	41.38
H	6.89
N	24.14
S	27.59

on a obtenu :

C	41.60
H	7.12

Le produit d'addition de l'aldéhyde-ammoniaque et de l'essence de moutarde allylique est donc décomposé par l'eau en thiosinnamine, aldéhyde et ammoniaque.

ACTION DE L'ALDÉHYDE-AMMONIAQUE SUR L'ESSENCE DE MOUTARDE ÉTHYLIQUE

Le composé qu'on obtient par la même méthode que les précédents se présente sous la forme de jolies aiguilles, fusibles sans décomposition à 118-119 degrés.

Sa composition est analogue à celle des combinaisons dont il vient d'être parlé :

$$\left(C\left\{ \begin{array}{l} \text{——} N\left\{ \begin{array}{l} -C^{2}H^{5}OH \\ -C^{2}H^{5} \end{array} \right. \\ =S \\ \text{——} N=C^{2}H^{4} \end{array} \right)_{2} + NH^{3}$$

	Calculé.	Trouvé.
C.....	46.03	46.30
H.....	8.49	8.50
N. S. O.....	45.48	.....

Ce composé est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'eau bouillante, moins soluble dans l'eau froide.

Il se comporte exactement comme les combinaisons qui viennent d'être décrites.

L'auteur continue ses recherches sur les produits d'addition de l'aldéhyde.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 9e année, p. 565 et suiv.)

Sur le noir d'aniline.

Par M. R. Nietzki.

Les recherches de l'auteur ont porté sur le composé qui se forme par l'action du chlorate de potasse en présence d'un sel de cuivre sur les sels d'aniline.

L'aniline qui a servi comme matière première fut préparée avec la benzine cristallisée;

elle possédait un point d'ébullition constant (182 degrés) et ne donnait point de fuchsine par l'action des chlorures de mercure.

La méthode publiée par M. A. Müller, de Zurich, pour la préparation du noir d'aniline, donne de très-bons résultats.

Elle consiste à chauffer à 60 degrés un mélange de 20 grammes de chlorate de potasse, 30 grammes de sulfate de cuivre, 16 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque, et 40 grammes de chlorhydrate d'aniline en dissolution dans 500 centimètres cubes d'eau. Il se dégage des vapeurs possédant l'odeur de la chlorpicrine et la solution se transforme en une bouillie noire et verdâtre. Ces vapeurs ne se dégagent pas lorsqu'on emploie un sel d'aniline purifié par cristallisation ; aussi l'auteur pense-t-il qu'elles doivent leur formation à la présence de traces de nitrobenzine.

On fait cuire le produit de la réaction avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis on le sèche, on le broie et on le traite avec de la benzine, de l'éther, du pétrole et de l'alcool, ou, ce qui est préférable, on le fait bouillir avec de l'alcool acidulé qui dissout une grande quantité de matières brunes. Il reste une poudre vert foncé, que M. Reineck considère comme le chlorhydrate d'une base qu'il propose d'appeler *nigraniline*. La base elle-même est une poudre cuivrée.

Comme MM. Coquillion et R. Meyer l'ont fait remarquer, le noir d'aniline se dissout dans l'acide sulfurique avec une couleur violette et se précipite de cette solution par addition d'eau à l'état de sulfate.

Le premier avait obtenu le noir d'aniline au moyen du sel d'aniline par l'électrolyse, le second par l'action du permanganate de potasse.

L'auteur essaya de purifier le noir d'aniline en le dissolvant dans l'acide sulfurique concentré, mais cette méthode ne peut pas être employée, car la solution filtre très-lentement et le produit ainsi traité laisse encore à la combustion une grande quantité de cendres.

Il est préférable de dissoudre le noir d'aniline dans de l'aniline, puis de saturer l'aniline par de l'acide chlorhydrique qui précipite en même temps la matière colorante; une grande partie de celle-ci reste en solution dans le sel d'aniline, en sorte que le rendement en produit purifié est excessivement faible.

Le chlorhydrate ainsi obtenu fut séché, puis traité à chaud par de l'alcool et de l'acide chlorhydrique étendu, et enfin soumis à l'analyse.

Les seules recherches analytiques faites jusqu'à présent sur le noir d'aniline sont celles de MM. H. Reineck et A. Müller; le premier s'est contenté de doser le chlore et a trouvé 8.9 pour 100 HCl; le second a attribué au noir d'aniline, d'après ses analyses, la formule $C^{12}H^{15}N^{2}O^{11}$. Comme il n'est pas question du chlore dans cette analyse, il est probable que l'auteur a fait entrer à sa place l'oxygène en ligne de compte; en outre, la formule précédente conduit à supposer que le composé soumis à l'analyse laissait encore beaucoup de cendres à la combustion.

D'après les analyses de l'auteur, le noir d'aniline ne contiendrait pas d'oxygène. Voici les résultats de plusieurs analyses :

		I	II	III	IV	V	VI	VII
C	=	68.29	68.95	69.15	.....	.....	.....	.....
H	=	4.90	5.10	5.26	.....	.....	.....	.....
N	=	.....	.....	.....	13.65	.....	.....	.....
Cl	=	.....	.....	.....	.....	11.64	11.84	11.88

Le rapport qui existe entre la quantité d'azote et de chlore permet de conclure que le noir d'aniline est le chlorhydrate (sel monoacide) d'une triamine et qu'il possède la formule $C^{18}H^{15}N^{3}.HCl$, laquelle exige :

C	=	69.79
H	=	5.17
N	=	13.57
Cl	=	11.47

La formule ci-dessous correspond à celle de MM. Hofmann et A. Geyger pour le bleu d'azo-

diphényle, et de MM. Girard, de Laire et Chapotaut, pour la violaniline, si ces composés ne sont pas identiques.

Si l'on admet que le noir d'aniline est un isomère de ces combinaisons, sa formation est très-simple à expliquer. Il prendrait naissance par l'élimination de 6 atomes d'hydrogène à 3 molécules d'aniline.

$$3\left(\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}N\Big) = \left.\begin{matrix}C^6H^4.H\\C^6H^4.H\\C^6H^4.H\end{matrix}\right\}N^3 + 6H$$

MM. Girard, de Laire et Chapotaut expriment ainsi la formation de la violaniline, mais ils ne donnent aucun résultat analytique à l'appui de leur hypothèse.

La formation du noir d'aniline est en fait le résultat d'une oxydation ; mais on ne peut pas expliquer d'une manière bien certaine comment agissent les sels métalliques et en particulier le sel de cuivre; on peut admettre, avec M. Rosenstiehl, que cette action est due à la facilité avec laquelle se décompose le chlorate de cuivre. Un cas analogue se présente dans la formation du violet méthylique par oxydation de la diméthylaniline.

Il faudra faire de nouvelles recherches pour savoir si le noir d'aniline possède la formule de structure indiquée. D'après cette formule, le noir d'aniline renfermerait 3 atomes d'hydrogène substituables.

Lorsqu'on fait bouillir longtemps la base avec de l'aniline, elle se transforme en une nouvelle base dont le chlorhydrate est une matière bleue violette. La base elle-même est précipitée de ses sels par l'ammoniaque sous forme de flocons bruns violets.

Elle se dissout dans l'alcool avec une couleur pourpre, dans l'éther avec une couleur brune.

Le chlorhydrate et l'iodhydrate cristallisent de leurs solutions alcooliques étendues; tous deux sont insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'eau et facilement solubles dans l'alcool avec une couleur bleue presque pure.

Il est probable que cette nouvelle base est du noir d'aniline triphénylé ; cependant, jusqu'à présent, les analyses n'ont pas permis à l'auteur de résoudre la question.

L'auteur se réserve de poursuivre cette étude.

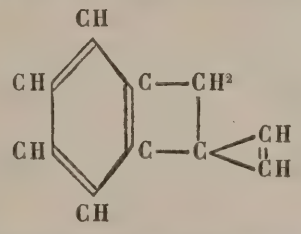
(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 9e année, p. 616 et suiv.)

Sur la constitution de la naphtaline.

Par M. F. Wreden.

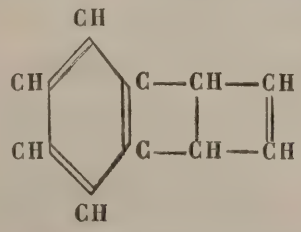
L'auteur propose de donner à la naphtaline la formule de structure suivante :

I



La formule de structure de l'isomère de la naphtaline serait la suivante :

II



Ces hypothèses sont basées sur les considérations suivantes :

1° Les remarquables travaux de M. Berthelot sur la pyrogénésie de la naphtaline, qui a lieu en présence de l'éthylène, conduisent aux formules asymétriques I et II. La formation de la naphtaline au moyen du styrol et de l'éthylène doit être analogue à celle de l'anthracène au moyen du styrol et de la benzine.

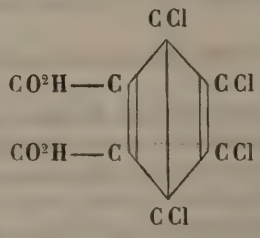
2° La décomposition de la molécule naphtalique par l'oxydation et par la réduction conduit par analogie à la formule I.

3° La formation de la décahydronaphtaline et de l'hexahydrocumène par la réduction de la naphtaline (Wreden et Znasowitcz) conduit à la formule I.

4° Les formules I et II rendent possible l'existence de quatre produits de substitution mono de la naphtaline, ce qui concorde avec l'existence connue de trois naphtalines monochlorées isomères.

5° La formation de l'acide phtalique au moyen de la dichlornaphtoquinone, et de l'acide tétrachlorophtalique au moyen de la naphtaline pentachlorée, n'est pas une preuve en faveur d'une formule symétrique, si l'on considère que ces réactions et ces composés sont peu étudiés.

La formule II conduit à un acide qui doit peu différer de l'acide tétrachlorophtalique normal.

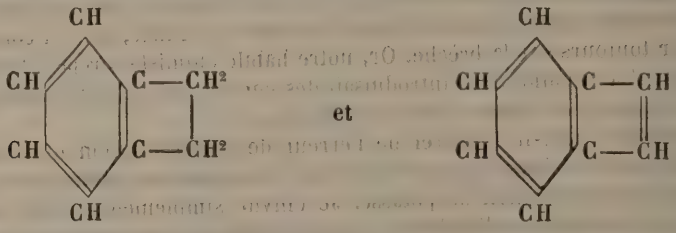


Cependant, l'auteur admet, d'après la formule I, que le groupe C^4Cl^4 s'oxyde, tandis qu'en même temps il y a dans le groupe C^4H^3Cl substitution de l'hydrogène par le chlore.

6° L'existence probable de deux naphtalines perchlorées est expliquée par les formules I et II.

Le composé de Laurent, lequel n'est pas attaqué par la potasse caustique, serait constitué d'après la formule II, tandis que le composé de MM. Berthelot et Jungfleisch, décomposable par l'alcali, serait constitué d'après la formule I.

7° On peut prévoir l'existence de deux carbures d'hydrogène, isomères du styrol et de l'acéténylbenzine, qui posséderaient les formules :



On pourrait dénommer le premier acébenzène, le second acébenzylène.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 9e année, p. 590 et suiv.)

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 17 juillet. — Sur la fermentation des fruits et sur la diffusion des germes des levûres alcooliques; par L. Pasteur. — A l'époque de l'année où nous nous trouvons présentement, les germes des levûres alcooliques réapparaissent sur les arbres fruitiers et

peut-être sur d'autres plantes. Voici comment on peut constater facilement la présence des germes de levûres dans l'air que nous respirons à Paris en ce moment : on expose en plein air, sur une terrasse par exemple, un moût sucré, dans des cuvettes en porcelaine, peu profondes, à fond plat, bien purgées au préalable, par la chaleur, de tous germes d'organismes étrangers. Le moût de raisin conservé convient très-bien pour ces expériences. Après vingt-quatre ou quarante-huit heures, on verse le contenu de chaque cuvette dans un ballon à long col sortant de l'eau bouillante. Ce transvasement est indispensable pour bien conserver ensuite la fermentation du moût. Si le moût restait dans les cuvettes où l'eau d'évaporation serait remplacée de temps à autre par de l'eau qui aurait bouilli, la fermentation serait masquée le plus souvent par un développement exagéré de moisissures. En opérant sur douze cuvettes de 200 centimètres carrés de surface environ, et un égal nombre de ballons, par un air un peu agité, on est à peu près sûr d'obtenir la fermentation dans plusieurs ballons, si l'exposition à l'air dure seulement qurante-huit heures, ce qui amasse, il est vrai, une assez grande quantité de poussières au fond de chaque cuvette. Les levûres qui prennent naissance le plus ordinairement sont celles qu'on trouve le plus abondamment à la surface de nos fruits domestiques (*S. past.*, *S. apic.*, *S. ellips.*, et une levûre sphérique très-voisine du *S. ellips.*). Le *mycoderma vini* ou *cerevisiæ* et les torulas aérobies ressemblant aux levûres sont également fréquents, ce qui se comprend aisément, car ce ne sont, suivant moi, originairement que des cellules de *dematium*.

En hiver, ces expériences ne donneraient pas du tout les mêmes résultats et réussiraient rarement.

— Note au sujet de la communication faite par M. Durin, par M. L. Pasteur. — M. E. Durin a communiqué des observations nouvelles et très-intéressantes au sujet de ce qu'il appelle la *fermentation cellulosique* du sucre de canne. Je rappelerai que, dans une étude déjà ancienne sur la fermentation visqueuse et dont je n'ai publié qu'un court extrait en 1861, ne jugeant pas mes observations suffisantes, j'ai annoncé qu'il fallait distinguer deux sortes de fermentations visqueuses, produites par deux ferments organisés différents : l'un en très-petits grains réunis en chapelets, l'autre presque de la grosseur de la levûre de bière, en cellules de formes plus ou moins irrégulières. Le premier m'a donné de la matière visqueuse, de la mannite et du gaz carbonique; le second, une matière visqueuse sans mannite. C'est ce second ferment qui doit provoquer, suivant moi, le dédoublement annoncé par M. Durin.

— Sur l'altération de l'urine, à propos d'une communication du docteur Bastian, de Londres; par M. L. Pasteur. — La réfutation de l'expérience du docteur Bastian ne s'est pas fait attendre, comme nous le prévoyions dans notre dernière revue de l'Académie. Battu par le physicien Tyndall, qui a réfuté victorieusement les expériences de ce docteur très-célèbre en Angleterre, mais peu connu en France, où on ne lit que ce que l'on trouve dans le *Compte-rendu*, le docteur Bastian a cru être plus heureux en France, mais il comptait sans le tenace M. Pasteur toujours sur la brèche. Or, notre habile chimiste a répété l'expérience du docteur Bastian et il a reconnu qu'il introduisait des germes dans l'urine sans s'en douter. Voici comment s'exprime M. Pasteur dans sa réfutation :

« Le docteur Bastian veut-il s'assurer de l'erreur de l'interprétation qu'il donne à mes résultats confirmés par les siens? Il le peut aisément : il obtient des bactéries en saturant de l'urine bouillie par une dissolution de potasse. Je l'invite simplement à faire tomber dans l'urine, non pas de la potasse en dissolution aqueuse, mais de la potasse solide après qu'elle aura été portée au rouge ou seulement à 110 degrés. Jamais son expérience ne réussira, c'est-à-dire qu'il ne se formera plus du tout de bactéries dans l'urine exposée à 30, 40 ou 50 degrés. Je prie donc M. le docteur Bastian d'éloigner simplement les germes de bactéries que peut contenir la solution aqueuse de la potasse qu'il emploie.

Enfin si le docteur Bastian conserve encore des doutes, qu'il supprime la condition de l'ébullition préalable de l'urine, on a encore la stérilité de l'urine rendue alcaline en laissant tomber un morceau de potasse solide en poids déterminé *dans l'urine absolument normale sortant de la vessie* avec les précautions que j'ai indiquées, pour éviter le contact des germes de l'air atmosphérique.

M. le docteur Bastian cherche consciencieusement la vérité. L'alternative dans la conclusion

est maintenant impossible. J'ai le ferme espoir qu'il abandonnera sa croyance à la génération spontanée et aux preuves qu'il croit en avoir données.

Voilà bientôt vingt années que je poursuis, dit M. Pasteur, sans la trouver, la recherche de la vie sans une vie antérieure semblable. Les conséquences d'une telle découverte seraient incalculables. Les sciences naturelles en général, la médecine et la philosophie en particulier, en recevraient une impulsion que nul ne saurait prévoir. Aussi, dès que j'apprends que j'ai été devancé, j'accours auprès de l'heureux investigateur, prêt à contrôler ses assertions. Il est vrai que j'accours vers lui plein de défiance. J'ai tant de fois éprouvé que, dans cet art difficile de l'expérimentation, les plus habiles bronchent à chaque pas et que l'interprétation des faits n'est pas moins périlleuse!

— Sur la génération intracellulaire du ferment alcoolique, par M. L. Fremy. — Dans un Mémoire que je publierai *plus tard* sur la fermentation alcoolique, etc., etc. — Toujours le GRAND MÉMOIRE!

M. Fremy termine ainsi sa Note :

« En étudiant la fermentation intracellulaire des cerises, j'ai reconnu que le ferment alcoolique qui s'engendre éprouve, avec le temps, quelques-unes des transformations qui ont été si bien décrites par M. Trécul : les grains changent de forme et s'allongent. Je reviendrai dans une autre communication sur ce phénomène intéressant. »

C'est très-adroit à M. Fremy de vouloir attirer M. Trécul dans ce nouveau débat, et à défaut d'expériences personnelles que l'on remet toujours à une autre fois, d'invoquer celles que pourrait avoir en réserve cet habile physiologiste. Mais ce n'est pas avec un pareil *far niente* que M. Fremy arrivera jamais à triompher d'un adversaire comme M. Pasteur.

— Quatrième Note sur les transmissions électriques à travers le sol; par M. Th. Du Moncel.

— Examen des nouvelles méthodes proposées pour la recherche de la position du navire à la mer; par M. A. Ledieu (suite).

— L'Académie procède à la formation d'une liste de deux candidats que lui demande le ministre, pour fixer son choix pour la chaire de chimie, laissée vacante au Collége de France par le décès de M. Balard.

Sur trente-six votants, M. Schutzenberger obtient, comme premier candidat présenté, 36 votes ou l'unanimité.

Il y a eu deux billets blancs.

Au second tour de scrutin, destiné à la désignation du second candidat, le nombre des votants n'étant plus que de 32, M. Gernez obtient 30 suffrages. Il y a eu également deux billets blancs; deux légitimistes probablement. En conséquence, M. Schützenberger est présenté en première ligne, et M. Gernez en seconde ligne. Depuis, la nomination de M. P. Schützenberger est devenue officielle comme professeur de chimie minérale.

— Sur la mesure de la résistance électrique des liquides au moyen de l'électromètre capillaire. Note de M. G. Lippmann.

— Sur une roche d'origine végétale; par MM. Bureau et Poisson. — A son retour de l'île Saint-Paul, et pendant une de ses explorations botaniques dans les parties élevées de l'île de la Réunion, M. de l'Isle apprit par des gardes forestiers l'existence de deux cavernes dont le sol était combustible. S'étant fait conduire à la moins éloignée, il reconnut que le sol de cette grotte était formé, sur plus d'un mètre d'épaisseur, par une substance jaune, douce au toucher, insipide, inodore, tachant les doigts et se réduisant facilement en poussière. Cette substance brûle en effet avec une très-courte flamme jaune et ne laisse dégager ni fumée ni odeur. MM. Bureau et Poisson, après un examen au microscope et l'étude des lieux, sont à peu près convaincus que cette substance est due à l'accumulation des spores d'une espèce de fougères du sous-ordre des polypodiées. Cette accumulation se serait faite par l'eau et non par le vent. C'est la première fois sans doute que l'on voit une roche ou une couche du sol présenter une semblable composition.

— Note sur la transformation du saccharose en sucre réducteur, pendant les opérations du raffinage; par M. Aimé Girard. — Désireux de donner à cette question une solution expérimentale, j'ai pris, moi-même, en raffinerie, à Nantes, au Havre, à Paris, au pied des filtres,

dans les bacs, etc., des échantillons d'origine certaine (sirops et masses cuites), les uns à réaction neutre, les autres à réaction acide; ces échantillons, après analyses, ont été maintenus pendant des temps variables à une température de 65 degrés environ, n'excédant pas, par conséquent, la température à laquelle ils se trouvent soumis pendant les opérations de la raffinerie, depuis la fonte des bruts jusqu'à la cristallisation des vergeoises. Et toujours, dans ces conditions, j'ai vu la proportion de saccharose diminuer, la proportion de glucose, au contraire, augmenter dans une large mesure. Suit le tableau des opérations et des analyses.

De l'étude de ce tableau résultent, de suite, plusieurs faits importants : d'abord l'intensité même du phénomène, puis le fait de l'altération du saccharose non-seulement dans les milieux acides, mais encore dans les milieux neutres et même tendant vers l'alcalinité; enfin l'inégalité, dans certains cas, entre les proportions de saccharose disparu et de glucose formé.

C'est dans les travaux classiques de M. Peligot sur les transformations des sucres qu'il faut, je crois, chercher l'explication de ces faits. M. Peligot nous a appris, en effet, avec quelle facilité le glucose, sous l'influence d'actions diverses, se transforme en composés acides, et j'ai précisément constaté que, dans les expériences ci-dessus relatées, les sirops neutres ou légèrement alcalins avaient acquis une acidité prononcée; j'ai constaté, en outre, que, pour chacun de ces produits, la proportion des matières précipitables par l'acétate de plomb était beaucoup plus considérable après qu'avant la chauffe. C'est donc, très-probablement, à une altération du glucose préexistant et à l'influence exercée par les produits de cette altération sur le saccharose qu'est due la transformation de celui-ci.

Quelle que soit, d'ailleurs, l'explication théorique des faits que je viens d'exposer, on peut considérer comme démontré, dorénavant, ce fait affirmé par les personnes versées dans l'art du raffinage, mais mis en doute par beaucoup d'autres, qu'au cours des opérations que cet art comporte une quantité importante de saccharose se trouve transformée en sucre réducteur et que l'auteur de cette transformation n'est autre que le sucre réducteur lui-même préexistant dans les produits bruts.

— Recherche et dosage de la fuchsine et de l'arsenic dans les vins qui ont subi une coloration artificielle par la fuchsine; par M. C. Husson.

— Sur un nouveau pendule compensateur; par J. L. Smith.

— Sur trois sabliers qui existent sur la savane de Port-de-France (Martinique); par M. Berenger-Feraud.

— Sur la parthénogénèse du Phylloxera, comparée à celle des autres pucerons. Note de M. Balbiani.

— Résultats obtenus à Cognac avec les sulfocarbonates de sodium et de baryum appliqués aux vignes phylloxérées; par M. P. Mouillefert. — *Conclusions.* — Les deux sulfocarbonates de sodium et de baryum se recommandent par leur bon marché; ils agissent également très-bien, mais ont peu de vertu comme engrais. M. Mouillefert a également essayé le sulfure de carbone en solution aqueuse, titrant environ $^{2}/_{1000}$ et il a vu que sous son influence la vigne malade reforme son système radiculaire et se rétablit peu à peu, d'où il tire cette *conséquence ingénieuse* « que, si l'on détruit les phylloxeras par un procédé quelconque, la vigne se rétablira. »

— M. J. François écrit qu'il a essayé la pyrite de fer contre l'oïdium, au lieu et place du soufre, et que le résultat a été satisfaisant.

— M. le Président de la Société Linnée de Normandie informe l'Académie que l'inauguration de la statue d'Élie de Beaumont aura lieu à Caen, le dimanche 6 août, à midi.

MM. Charles Sainte-Claire Deville et Daubrée veulent bien accepter la mission de représenter l'Académie dans cette cérémonie.

— Découvertes et observations de nouvelles planètes; par MM. Henry.

— Sur les circonstances de production des deux variétés prismatique et octaédrique du soufre; par M. Gernez.

— Recherches critiques sur certaines méthodes employées pour la détermination des densités de vapeur et sur les conséquences qu'on en tire. Note de MM. L. Troost et P. Haute-

FEUILLE. — Ces chimistes signalent les erreurs que l'on commet dans certaines méthodes pour prendre les densités de vapeur, et il cite comme preuve les résultats différents obtenus d'un côté par M. Wurtz et de l'autre par M. Cahours sur la vapeur du perchlorure de phosphore. Ils pensent qu'il faut en revenir aux anciennes règles établies. Ils reviendront sur ce sujet important.

— Action des hydracides sur l'acide sélénieux; par M. A. DITTE.

— Observations sur l'iode réactif de l'amidon; par M. Ed. PUCHOT. — Ayant été chargé d'examiner un échantillon de beurre dans lequel on soupçonnait l'introduction frauduleuse de la fécule, j'ai été conduit à reconnaître que la sensibilité de l'iode comme réactif de l'amidon peut être mise en défaut par la présence de certaines matières organiques azotées: de ce nombre est l'albumine; le petit-lait trouble provenant de l'égouttage du lait coagulé se conduit comme la solution de blanc d'œuf. Ce fait est démontré par les expériences suivantes:

Si l'on verse de l'albumine sur de l'iodure d'amidon en suspension dans l'eau, la couleur disparaît.

Si l'on ajoute de l'albumine à une solution d'amidon, l'eau saturée d'iode n'y produit plus de coloration, à moins qu'on n'en verse un grand excès.

L'albumine agit vraisemblablement en s'emparant en proportions définies de l'iode, soit avant, soit après sa combinaison avec l'amidon : on voit en effet, lorsqu'on verse de l'albumine dans la solution aqueuse d'iode, la couleur de celle-ci disparaître.

Il est à peine besoin d'ajouter que la solution d'iode décolorée par l'albumine ne colore plus l'amidon en bleu.

On peut aussi mettre le fait en évidence en opérant avec de la fécule triturée dans un mortier, si l'on a soin, en la triturant, d'y incorporer un peu d'albumine; si alors on y fait tomber de l'iode par gouttes, chaque goutte produit une tache bleue locale, qui disparaît en peu d'instants, à mesure que la goutte, en s'étalant sur une plus grande surface, rencontre une quantité suffisante d'albumine.

— De la rhodéine, réaction nouvelle de l'aniline. Note de M. E. JACQUEMIN. — Lorsque l'aniline ou ses sels sont à un état de dilution égal à 0.01 sur 200 grammes d'eau, les hypochlorites ne donnent plus la réaction violette si connue, mais seulement une teinte légèrement brune, sans caractère ; mais si l'on ajoute alors quelques gouttes d'une solution très-étendue de sulfure ammonique, on voit se développer une magnifique coloration rose plus ou moins foncée.

La nuance de ce nouveau dérivé de l'aniline ne peut être comparée qu'à la rose, de là le nom de *rhodéine*. La couleur est très-fugace et disparaît presque instantanément avec un excès de sulfure.

Nulle autre base que l'aniline ne fournit cette coloration : ainsi la diphénylamine, la toluidine, traitées successivement par l'hypochlorite de soude et le sulfure ammonique, ne produisent rien de semblable.

— Étude de l'action de l'eau sur les glycols. Note de M. MILAN NEVOLÉ, présentée par M. WURTZ.

— Sur l'existence, en Espagne, d'un gisement de minerais de nickel, analogues à ceux de la Nouvelle-Calédonie ; par M. MEISSONNIER. — Il n'est pas sans intérêt de faire savoir que le silicate d'oxyde de nickel n'est pas exclusivement produit par la Nouvelle-Calédonie. Il en existe, en Espagne, dans la province de Malaga, un gisement dont l'exploitation a été récemment entreprise et dont les premiers travaux ont fourni déjà quelques centaines de tonnes. Divers échantillons de ce minerai ont été examinés au laboratoire de l'École des mines.

Le dernier bulletin d'analyse du 3 avril 1876 porte 8.96 pour 100 de nickel et absence de cobalt.

Le silicate d'oxyde de nickel qui, sous le nom de *pimélite*, était jusqu'à ces dernières années considéré comme assez rare, est donc, en réalité, assez abondant. Si l'industrie trouve avantage à le traiter pour la préparation d'un nickel exempt d'arsenic et d'antimoine, elle n'en sera pas réduite à une provenance unique pour ses approvisionnements en minerais.

— Des caractères anatomiques du sang dans les anémies. Troisième Note de M. G. Hayem, présentée par M. Vulpian.

— Sur quelques phénomènes déterminés par la faradisation de l'écorce grise du cerveau. Note de M. Bochefontaine, présentée par M. Vulpian.

— Respiration cutanée des grenouilles, sous le point de vue de l'influence de la lumière. Note de M. Tubini, de Turin, présentée par M. Claude Bernard.

— Note sur la ladrerie du bœuf par le ténia inerme de l'homme; par MM. E. Masse et P. Pourquier. — La fréquence à Montpellier et à Cette du ténia inerme de l'homme nous a permis de faire des expériences sur l'origine de ce parasite et son mode de transmission à l'homme.

Il résulte de nos expériences que le lapin, le chien, le mouton ne paraissent pas présenter un terrain favorable au développement des œufs du ténia inerme. Ce n'est donc pas par l'intermédiaire du mouton ou du lapin que l'homme peut contracter ce parasite. Le bœuf, au contraire, est devenu rapidement ladre par l'ingestion des anneaux du ténia inerme. De nombreux faits montrent, du reste, le danger de l'alimentation par la viande de bœuf cru et la fréquence du ténia chez les malades soumis à ce traitement.

L'inspection de la langue du bœuf nous paraît aussi importante que celle du porc. L'existence de kystes à cysticerque sous la langue, bien constatés dans notre expérience, nous paraît de nature à attirer l'attention des vétérinaires chargés de l'inspection des viandes de boucherie.

— Sur les microzymas vésicaux, comme cause de la fermentation ammoniacale de l'urine, à propos d'une Note de MM. Pasteur et Joubert; par M. A. Béchamp. — M. Pasteur a soutenu que le ferment ammoniacal de l'urine vient « du dehors, soit en parcourant le canal de l'urètre, qui constitue pour eux un vaste tunnel, soit par le cathétérisme, etc., » et il soutient encore aujourd'hui qu'il pénètre « de l'extérieur à l'intérieur du corps ».

Jusqu'en 1865, j'avais également admis que la fermentation ammoniacale de l'urine est provoquée par des germes venus de l'atmosphère. Mais l'observation des petits êtres mobiles dont j'ai parlé et les études qui me sont communes avec M. Estor, sur la nature et la fonction de certaines granulations moléculaires de l'organisme animal ou humain, lesquelles sont capables de produire des bactéries, des formes intermédiaires et des vibrions, m'ont bien vite mis sur la voie. De nouvelles recherches m'ont démontré qu'il n'est pas nécessaire de chercher ailleurs que dans l'urine la cause de sa *fermentation ammoniacale ou autre*. M. Béchamp reproduit ensuite plusieurs passages de ses Mémoires de 1871 et de 1874, et finalement les observations très-curieuses qu'il cite de malades prouvent que la question n'est pas résolue et que de nouvelles recherches sont nécessaires.

— Du fer météorique. Note de M. E. Yung. — Nous avons entrepris pendant les hivers 1874-1875 et 1875-1876 des analyses de résidus de neige, afin d'y déceler la présence de deux corps simples : le fer et l'iode. Ces recherches, au moins en ce qui concerne le fer, ont pris de l'importance depuis les intéressants travaux de MM. Nordenskiœld et Tissandier.

Notre travail nous a conduit à reconnaître que le fer existe dans toutes les poussières accumulées depuis des siècles dans les clochers d'église. Il y possède une forme globulaire caractéristique fort bien représentée par M. Tissandier, indiquant qu'il a été porté à une haute température.

Quoique ayant scrupuleusement suivi les indications données par M. Chatin relativement à la recherche de minimes quantités d'iode, nous n'avons pas réussi à constater la présence de ce métalloïde dans les neiges que nous avons examinées.

— M. Phipson écrit à l'Académie qu'il a pour la première fois constaté la présence du fer dans l'air au sud-ouest de Londres en 1866.

— Sur une colonne verticale, vue au-dessus du soleil; par M. E. Renou.

— Sur les traces de la présence de l'homme dans les grottes des diverses parties de la Provence; par M. Jaubert.

Séance du 24 juillet 1876. — La nomination du général Favé étant approuvée comme académicien libre, ce dernier est appelé au fauteuil.

— Sur l'observation de la partie intra-rouge du spectre solaire, au moyen des effets de phosphorescence; par M. Ed. Becquerel.

— Sur le paraldol, modification polymérique de l'aldol; par M. Ad. Wurtz. — Lorsqu'on abandonne l'aldol pur à lui-même, il laisse déposer, tantôt au bout de quelques jours, tantôt au bout de quelques semaines, des cristaux incolores qui finissent par remplir la masse tout entière. On les sépare de l'aldol demeuré liquide en traitant le tout par l'éther, qui dissout ce dernier avec une grande facilité. Il reste une masse cristalline d'une grande blancheur. Ce corps est une modification polymérique de l'aldol. Il a donné à l'analyse les mêmes nombres que l'aldol, soit carbone 8.80, hydrogène 54.63.

— Deuxième Note sur la réduction des démonstrations à leur forme la plus simple et la plus directe; par M. de Saint-Venant.

— Théorie de la modification des rameaux pour remplir des fonctions diverses, déduite de la constitution des amaryllidées; par M. A. Trécul.

— Reponse de M. Hirn à la critique de M. Ledieu.

— Note sur la floraison du *Cedrela sinensis* au Muséum; par M. Decaisne. C'est un arbre qui se trouve en Chine.

— M. Milne-Edwards informe ses confrères de la perte qu'ils viennent de faire en la personne de M. Ehrenberg. Ce savant illustre était, depuis 1860, l'un des associés étrangers de l'Académie, et son nom restera toujours gravé dans la mémoire des naturalistes. Il est mort à Berlin le 27 juin dernier, âgé de quatre-vingt-deux ans.

M. Ehrenberg est célèbre surtout par ses recherches microscopiques sur les animaux infusoires. Son grand ouvrage sur l'organisation des infusoires contient non-seulement une description de la forme extérieure, mais une véritable anatomie de ces animaux; leurs habitudes et toutes leurs conditions d'existence. Il a trouvé en eux la cause d'un certain nombre de phénomènes jusqu'à lors inexpliqués : la phosphorescence de la mer, les pluies de sang, la neige rouge sur les Alpes et sur l'Etna. Il attribua à des amas d'infusoires la composition de la terre végétale et celle des grandes tourbières de Berlin, qui repose ainsi sur un sol mouvant et animé. D'après ses observations, ce monde des *infiniment petits* aurait formé des chaînes entières de montagnes et joué un rôle fort important dans la formation de l'écorce solide de notre globe.

— Sur la production des effluves électriques; par M. A. Boillot. Les dernières communications de M. Berthelot ont engagé l'auteur à comparer l'eau acidulée aux appareils à charbon qu'il a déjà décrits et qui sont beaucoup plus conducteurs. Il se contentera, pour le moment, d'indiquer une modification qu'il a fait subir à ces appareils.

— Recherches photométriques sur les flammes colorées. Note de M. Gouy, présentée par M. Desains.

— M. Maumené, ce qui était prévu, adresse, à propos de la Note récente de M. A. Girard, quelques indications relatives aux opinions primitivement émises sur la transformation du saccharose en sucre réducteur pendant les opérations du raffinage. Le *Compte-rendu* n'insère rien de plus.

— Note sur le radiomètre; par M. A. Gaiffe. Cette nouvelle question romaine fait rage en ce moment, et les fabricants d'instruments de physique en profitent. — Ajoutons que la France est en retard pour ce joujou qui, depuis dix-huit mois, a fait son apparition dans les sociétés savantes de l'Angleterre.

Dans nos numéros de juin et juillet 1875, nous avons fait connaître à nos lecteurs en quoi consistait le *radiomètre* de M. Crookes. Depuis lors, la question ne paraît pas avoir avancé beaucoup dans l'explication des phénomènes.

— Sur les radiomètres à lamelles formées de différentes matières. Note de MM. Alvergniat frères.

— Sur la cause du mouvement dans le radiomètre. Deuxième Note de M. G. Salet, présentée par M. Wurtz.

— Décomposition des bicarbonates alcalins, humides ou secs, sous l'influence de la chaleur et du vide; par M. Arm. Gautier. — Pour obtenir les bicarbonates de potasse ou de soude purs et secs, j'ai pris ces sels à l'état légèrement humide, et les ai saturés par de

l'acide carbonique. J'ai enlevé ensuite l'eau hygroscopique en faisant traverser leur poudre par un courant d'acide carbonique sec, et, lorsque la dessiccation est très-avancée, en les soumettant à l'action du vide. On obtient alors les nombres théoriques de CO^2 et H^2O que doivent donner les bicarbonates purs.

Le bicarbonate sodique pur et sec ne se décompose pas sensiblement dans le vide à 20-25 degrés, mais sa décomposition dans l'air sec est très-rapide à 100 degrés. Toutefois, si l'on prolonge les expériences, la dissociation du bicarbonate sodique sec, dans le vide de 10 à 20 millimètres, devient sensible dès la température de 25 à 30 degrés. Si au lieu d'être sec, le bicarbonate est humide, sa décomposition est d'autant plus rapide que les quantités d'eau sont plus grandes.

Quant au bicarbonate de potasse, il ne se décompose pas sensiblement dans le vide; toutefois, il y a un indice de dissociation entre 25 et 30 degrés. Dans l'air, il se décompose à 100 degrés, mais moins rapidement que le bicarbonate de soude.

— Inscription photographique des indications de l'électromètre de Lippmann. Note de M. Marey, présentée par M. Edm. Becquerel.

— Sur l'existence d'altérations des extrémités périphériques des nerfs cutanés dans un cas d'éruption de bulles de pemphigus. Note de M. J. Dejerine, présentée par M. Vulpian.

— Sur la théorie physiologique de la fermentation et sur l'origine des zymases, à propos d'une Note de MM. Pasteur et Joubert, concernant la fermentation de l'urine; par M. A. Béchamp. — A propos d'une Note de M. Musculus sur la fermentation ammoniacale de l'urine, M. Pasteur pense avoir étudié le premier exemple d'un ferment soluble, dont la fonction se confond avec celle du ferment figuré qui le forme. Il y a quelques années, j'ai découvert dans l'urine le ferment soluble que j'ai nommé la *néfrozimase*; mais, jusqu'ici, je n'ai pas pu découvrir la *zymase* qui opérerait la fixation de l'eau sur l'urée pour la convertir en carbonate d'ammoniaque, etc., etc.

— Sur la faune malacologique des îles Saint-Paul et Amsterdam. Note de M. Ch. Vélain, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur la reproduction du *volvox dioïque*; par M. L. F. Henneguy.

— De l'âge géologique de quelques filons métalliques et en particulier des filons de mercure; par M. Virlet-d'Aoust.— « A propos des communications faites récemment à l'Académie sur les mines de mercure dans les Cévennes, dans l'Hérault et dans l'Aveyron, je rappellerai que l'abbé Sauvage a indiqué la présence du même métal dans les terrains tertiaires les plus récents des environs de Montpellier, et que M. Daniel Sharpe a fait connaître qu'à la fin du siècle dernier on avait exploité, en Portugal, une mine de mercure qui gisait dans les sables tertiaires supérieurs.

De plus, en Amérique, à Guadalcazar (États de San-Luis-Potosi), j'ai vu exploiter le mercure à l'état de cinabre, dans des calcaires de l'époque crayeuse, qu'il a plus ou moins pénétrés; mais, comme ce minéral se rencontre également très-fréquemment dans les filons argentifères de ce pays, il est permis d'en conclure qu'il est de l'âge de ces filons, c'est-à-dire très-récent.

Enfin, en Espagne, tandis que les fameuses mines de mercure d'Almaden, en Andalousie, existent dans des terrains siluriens, celles de Mierès, dans les Asturies, sont gisantes dans le terrain houiller; dans cette localité, les émanations mercurielles ont pénétré jusque dans les alluvions, probablement anciennes, qui recouvrent directement la formation houillère, et les ont imprégnées sur des surfaces assez étendues; elles y forment, dans le sol, des taches diffuses qui pourraient servir, au besoin, d'indices pour retrouver les filons générateurs. »

— Note sur la photographie des couleurs; par M. Ch. Cros.

— M. A. Guillemin adresse une Note relative à la colonne verticale qui a été observée au-dessus du soleil, dans la soirée du 12 juillet, et dont M. Renou a déjà entretenu l'Académie.

— M. Peligot fait hommage à l'Académie, de la part de M. G. Bontemps, de la traduction du deuxième livre de l'*Essai sur divers arts* du moine Théophile.

Ce livre, qui remonte au XI^e ou au XII^e siècle, traite spécialement de l'art de la verrerie.

— M. Larrey présente à l'Académie, de la part de M. le docteur Minich, chirurgien en chef de l'hôpital de Venise, un Mémoire (en italien) sur la cure antiseptique des plaies et sur

un nouveau mode de pansement au moyen du sulfite de soude. La solution dont se sert le docteur Minich est composée de 1 partie de sulfite de soude pour 9 parties d'eau, en y ajoutant 1 partie de glycérine. Ce pansement, dit-il, n'a rien à envier aux solutions à l'acide phénique et à l'acide salicylique. La vogue dont jouissent en Italie dans le traitement des maladies infectieuses les sulfites et hyposulfites alcalins n'est pas une chose bien nouvelle, et on trouvera dans le *Moniteur scientifique*, livraison du 15 septembre 1867, une Note de M. Jean Polli, de Milan, sur leur emploi.

Les sels dont il est question ici firent partie de l'Exposition française de 1867, et ils ont un grand débit dans toute l'Italie. — La méthode caractérisée comme nouvelle, d'après le docteur Minich, est donc déjà connue depuis dix années des lecteurs du *Moniteur scientifique*. (Voir encore *Journal d'hygiène* du docteur Pietra Santa, 15 août 1876, n° 22.)

Séance du 31 juillet. — De la théorie carpellaire d'après des loasées (première partie) *Mentzelia;* par M. A. Trécul.

— Oscillation de la température de la mi-mai, de la mi-juin, de la mi-juillet 1876; parallélisme non synchronique de la pression barométrique et de la température; par M. Ch. Sainte-Claire Deville.

— Note sur les transmissions électriques à travers le sol; par M. Th. Du Moncel.

— Recherches sur le développement de la châtaigne; par M. H. Baillon.

— Sur la maladie dite *diarrhée de Cochinchine.* — Le docteur Normand, médecin de 1re classe de la marine, a, vers la fin de juin, adressé à l'Académie un pli cacheté exposant sommairement une découverte relative à l'affreuse maladie qui exerce de si grands ravages parmi nos troupes et nos équipages en Cochinchine. Le 3 juillet, un nouveau convoi de malades étant arrivé à Toulon, M. Normand a pu, avec l'assistance de M. Bavay, pharmacien professeur de la marine, conduire ses recherches à ce point où sa première impression lui est apparue comme une certitude.

« Je puis prouver aujourd'hui, dit-il, que, dans la maladie dite *diarrhée de Cochinchine*, on rencontre à certains moments, et longtemps dans les cas graves, un parasite qui n'a jamais été signalé dans des circonstances pareilles, et que j'ai cherché en vain chez les hommes atteints d'affections analogues d'autres provenances. »

Il y a certes un intérêt capital à ce que des faits paraissant de nature à éclairer beaucoup le diagnostic d'une maladie qui frappe environ 1 millier d'hommes chaque année soient vulgarisés le plutôt possible.

Le parasite découvert par M. Normand et désigné jusqu'à nouvel ordre, par M. Bavay, sous le nom d'*anguillula stercoralis*, a un quart de millimètre de longueur. Il serait dans la catégorie des objets visibles à l'œil nu, n'était sa minceur.

Parmi les malades atteints de la diarrhée de Cochinchine, les uns ont subi une infection peu intense; l'élément causal disparaît vite; les lésions destructives sont peu graves, peu étendues; la guérison survient rapidement si le malade suit un régime rationnel. Le lait triomphe de ces cas; il supprime rapidement le catarrhe, et le malade, conduit par un sevrage général à une alimentation réparatrice, ne conserve plus bientôt aucun symptôme de maladie.

D'autres, plus infectés, rechutent facilement, alors même qu'ils sont parvenus à triompher de la diarrhée. L'helminthe n'a pas disparu; il continue ses ravages, de nouvelles éclosions ayant lieu chaque jour. L'intestin est incapable de fonctionner physiologiquement; il devient impossible de continuer l'alimentation lactée; les féculents déterminent une lienterie qui ajoute à l'épuisement, par le catarrhe qu'elle entraîne; les aliments protéiques passent absolument indigérés, etc., etc.

Nous croyons que ce serait alors que l'on devrait essayer la préparation de bismuth, que nous avons fait connaître sous le nom de *crème de bismuth.* Le docteur Normand n'y a pas eu recours, et s'il savait combien de fois elle a triomphé dans des cas reconnus désespérés, il s'empresserait de l'essayer, au moins. Un de ses confrères en Algérie a eu beaucoup à s'en louer pour des cas tout aussi graves.

Si le lait, en effet, est le seul agent qui puisse être réputé efficace, ce n'est pas, nous pensons, comme helminticide, mais pour apaiser l'irritation et empêcher que la muqueuse soit

désorganisée; or, c'est là avant tout une des propriétés les plus heureuses de la crème de bismuth.

— Sur la théorie générale des régulateurs; par M. Wisehnegradski.

— Sur la foudre globulaire. Note de M. G. Planté. « Si l'on cherchait à expliquer, en quelques mots, la formation de la *foudre globulaire*, on pourrait dire qu'elle résulte : 1° de l'agrégation, sous forme sphérique, de matière pondérable, et particulièrement d'air et de vapeur d'eau, par suite de l'aspiration et de la raréfaction que le flux électrique détermine sur son passage; 2° de la condensation de l'électricité positive dans cette enveloppe ou ce milieu de matière raréfiée, électricité qui se dissipe sans bruit, si le sol est fortement négatif par l'influence du nuage électrisé, ou qui donne lieu à une explosion, quand l'électricité du globe fulminant peut se combiner avec l'électricité opposée du sol.... »

— Des radiomètres de Crookes à lamelles formées d'un métal et de mica non noirci; par MM. Alvergniat frères.

— Résultat d'observations faites sur des vignes présentant des pemphigus en grande quantité. Lettre de M. L. Laliman.

— Confirmation nouvelle des migrations phylloxériennes. Note de M. J. Liehtenstein.

— Nébuleuses découvertes et observées à l'observatoire de Marseille; par M. E. Stephan.

— Note sur la dissociation de la vapeur de calomel; par M. H. Debray. — Contrairement à l'opinion d'Odling et d'Erlenmeyer, qui prétendaient qu'à 440 degrés le calomel était complétement dissocié en mercure et sublimé corrosif, M. Debray s'est assuré que la dissociation est extrêmement limitée, et que l'on ne peut admettre un dédoublement *complet* du perchlorure en mercure et en bichlorure.

— Sur les lois de compressibilité et les coefficients de dilatation de quelques vapeurs; par MM. Troost et Hautefeuille.

— Action des hydracides sur l'acide tellureux; par M. A. Ditte.

— Sur de nouveaux sels de bismuth et leur emploi à la recherche de la potasse; par M. A. Carnot. — J'ai réussi à préparer de nouveaux sels de bismuth qui se distinguent, entre tous les sels du même métal à acides minéraux, par une complète solubilité dans l'eau. Ce sont des *hyposulfites doubles de bismuth et d'alcalis*. Si on verse dans de l'alcool du chlorure de bismuth et que dans cette solution alcoolique de bismuth on ajoute de l'hyposulfite de soude, on n'obtient pas de précipité, bien que l'alcool précipite l'hyposulfite de soude. Le composé formé est un hyposulfite double de bismuth et de soude. Il peut être étendu d'eau sans se troubler. Les proportions à employer sont 3 grammes environ d'hyposulfite de soude pour 1 gramme de bismuth. Une petite quantité de chlorure de potassium, ajoutée à la liqueur alcoolique parfaitement claire, y produit aussitôt un précipité abondant, d'un jaune-serin, qui se rassemble aisément, surtout après quelques instants d'agitation. Il ne se fait, au contraire, aucun précipité en présence des chlorures de sodium, de lithium, d'ammonium, de calcium, de magnésium, d'aluminium, de fer, de manganèse, etc., en un mot, de tous les métaux usuels qui ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré. Seuls, les chlorures de baryum et de strontium donnent des précipités blancs dans la dissolution aqueuse ou alcoolique d'hyposulfite.

La réaction du sel de potasse est donc tout à fait caractéristique, et elle m'a paru pouvoir fournir un procédé très-sensible et très-rapide pour la recherche de cette base.

— Sur l'isomérie du pouvoir rotatoire dans les camphols; par M. J. de Montgolfier.

— D'une cause de l'altération spontanée de l'acide cyanhydrique anhydre et d'un cas nouveau de transformation totale de cet acide; par M. J. Girard. — On sait que l'acide cyanhydrique éprouve quelquefois au bout de peu de temps la décomposition azulmique, tandis que, dans d'autres cas, on peut le conserver pendant des mois entiers sans altération. La cause de cette différence provient du chlorure de calcium employé pour le dessécher. Si le chlorure de calcium est neutre (1), l'acide obtenu sera pur et se conservera indéfiniment; si

(1) On obtient le chlorure de calcium neutre en évaporant la solution légèrement acide et s'arrêtant aussitôt que la dessiccation est achevée.

le chlorure de calcium est alcalin, ce qui a lieu quand il a été calciné au contact de l'air, l'acide subira bientôt la décomposition spontanée.

La théorie des amides donne l'explication de ce fait : il se forme d'abord du cyanure de calcium, au contact de l'acide prussique et de la chaux contenue dans le chlorure de calcium calciné; l'eau qui arrive avec l'acide cyanhydrique dans le chlorure se fixe sur le cyanure de calcium et produit du formiate de chaux et de l'ammoniaque. Cet alcali, transformé à son tour en cyanure, va se mêler avec l'acide condensé dans le matras refroidi. Or, on sait, depuis les travaux de Millon, qu'il suffit d'une trace d'ammoniaque pour déterminer l'altération de l'acide cyanhydrique anhydre.

Mais il y a aussi une autre cause de transformation de l'acide cyanhydrique anhydre, qui n'est pas liée à la présence d'un peu d'alcali, c'est la chaleur. Si l'on chauffe en tube scellé, pendant quatre à cinq heures, à 100 degrés de l'acide pur, le liquide brunit bientôt et finalement se prend en une masse noire et compacte. A l'ouverture des tubes, il ne se dégage pas de gaz. Le produit brut chauffé à 50 degrés, pour le débarrasser d'une trace d'acide cyanhydrique non transformé, représente le poids total de l'acide employé, et a la composition centésimale de l'acide générateur.

Comme l'avait déjà vu P. Boullay, dans son étude sur l'acide azulmique, cette matière, chauffée dans un tube fermé par un bout, dégage du cyanure d'ammonium, puis du cyanogène et laisse un charbon dur, peu combustible. Le cyanure d'ammonium ne paraît pas exister tout formé dans cette matière, puisqu'on peut la chauffer à 50 degrés sans qu'elle dégage de l'ammoniaque.

— Sur la décomposition du cyanure de potassium, du cyanure de zinc et du formiate de potasse dans l'acide carbonique, l'air et l'hydrogène pur; par MM. Naudin et F. de Montholon.

— Sur deux nouvelles urées sulfurées; par MM. Ph. de Clermont et E. Wehrlin.

— Sur l'emploi industriel du vanadium dans la fabrication du noir d'aniline; par M. G. Witz. — .... Après avoir vérifié l'action du vanadium sur des solutions mixtes de chlorates et de chlorhydrate d'aniline, j'ai constaté, par la teinture en noir d'écheveaux de coton, que l'oxydation est considérablement hâtée à mesure que la dessiccation concentre les bains, tandis qu'inversement elle devient d'autant plus lente que les liqueurs sont plus étendues. Ayant remarqué, toutefois, que la réaction commence, non pas brusquement, mais d'une façon presque insensible d'abord, pour s'accélérer plus tard et se compléter dans un temps qui varie en raison directe des quantités de métal plus ou moins grandes, quoique toujours très-minimes, qui sont en présence, j'ai profité de ces circonstances favorables pour appliquer le mode de formation du noir d'aniline aux couleurs épaissies pour l'impression.

Dans quelques séries d'essais se succédant, pour l'addition du métal, en progression géométrique décroissante, j'ai déterminé la proportion infiniment réduite du vanadium qu'il suffit d'employer dans la couleur, pour réaliser l'oxydation de l'aniline. J'ai opéré soigneusement, par des empreintes faites au doigt, en dehors de tout contact avec le cuivre ou les autres métaux, et avec des sels aussi purs que possible. Je suis arrivé finalement à employer, dans l'impression, une proportion de vanadium excessivement faible; suivant moi, ce n'est guère que par *cent-millièmes* du poids du sel d'aniline qu'il faut opérer. Bien plus, je me suis assuré que, pour l'impression, on ne peut dépasser notablement ces dosages si minimes, sous peine de décomposer la couleur épaissie elle-même; là est l'écueil qui a dû décourager plus d'un expérimentateur et faire rejeter des préparations trop actives.

J'ai imprimé en grand, depuis plusieurs mois, des quantités assez considérables de pièces en noir d'aniline, en modifiant, dans certaines limites, les additions de vanadium; celles-ci donnent toujours une rapidité d'oxydation proportionnelle au dosage de métal employé, ce qui est une ressource précieuse dans la pratique (1).

Les préparations au sulfure de cuivre ont été complétement abandonnées et remplacée

(1) Il suffit de prendre une quantité de vanadium correspondant à $^1/_{100000}$ ou à $^1/_{200000}$ du poids du chlorhydrate d'aniline pour obtenir, par impression, une oxydation suffisante en peu de jours à la température de 25° centigrades. On peut adopter environ $^1/_{50000}$ du poids du chlorhydrate d'aniline pour les couleurs

par le vanadium; celui-ci assure des résultats plus prompts, plus parfaits; il évite le cuivrage des lames d'acier, l'attaque du métal des rouleaux gravés, et chose remarquable, les couleurs épaissies peuvent être conservées, sans altération, pendant plusieurs semaines. Avec tous ces avantages, le vanadium ne coûte guère actuellement que le *onzième* de ce que l'on a toujours dépensé en sulfure de cuivre. Tous les composés solubles du vanadium peuvent servir, puisque le contact de l'acide chlorique les amène toujours au maximum d'oxydation.

Les quantités de vanadium à ajouter aux couleurs noir d'aniline varient en général *en raison inverse* de la concentration, c'est-à-dire de la proportion d'aniline qu'elles renferment, ainsi que de la chaleur plus ou moins considérable et de la durée du temps consacré à l'oxydation des impressions.

.... Dans les conditions où j'ai été à même d'opérer, l'impression sur coton ou noir d'aniline au vanadium, sans autre métal, m'a permis d'obtenir les avantages suivants :

1° Amélioration de la richesse du noir et de la netteté de l'impression;

2° Suppression de l'attaque des râcles et des rouleaux;

3° Facilité de régler à volonté la durée de l'oxydation;

4° Longue conservation de la couleur épaissie;

5° Enfin, préparation simple et plus économique que celles qui ont été pratiquées jusqu'à présent.

— Sur la fabrication de la dynamite; par M. A. Sobrero. — L'auteur, auquel on doit la découverte de la nitroglycérine, donne certains conseils aux fabricants de dynamite pour rendre leur industrie moins dangereuse.

— Sur la carte agronomique de l'arrondissement de Rethel (Ardennes). Note de MM. Meugy et Nivoit.

— Note sur la fermentation des fruits plongés dans l'acide carbonique; par MM. J. Joubert et Ch. Chamberland. — Cette Note a pour but de contrecarrer ce que M. Fremy avait avancé, dans la séance du 17 juillet, en répondant à M. Pasteur, séance dans laquelle il avait détaché de son futur grand Mémoire une de ses expériences les plus convaincantes selon lui. « Des fruits, disait-il, placés dans une atmosphère d'acide carbonique ou d'hydrogène, éprouvent la fermentation alcoolique, et il s'ensuit que, dans la fermentation intra-cellulaire qui se produit, il s'engendre des quantités considérables d'un ferment organisé qui peut lui-même produire la fermentation du sucre. » Or, MM. Joubert et Ch. Camberland, ayant répété l'expérience de M. Fremy, viennent déclarer que, « dans le grand nombre d'expériences qu'ils ont faites, il n'en est pas une seule qui leur ait donné la moindre trace de fermentation, et que la contradiction entre les résultats de M. Fremy et les leurs est absolue. »

— Nouvelle Note de M. Durin sur la fermentation cellulosique, produite à l'aide d'organes végétaux, et utilisation probable du sucre dans la végétation pour la formation de la cellulose. — Ce Mémoire sera publié *in extenso* dans les *Annales agronomiques*, qui paraissent aux frais du ministère de l'agriculture.

— Sur les microzymas de l'orge germée et des amandes douces, comme producteurs de la diastase et de la synaptase, à propos d'une Note de MM. Pasteur et Joubert; par M. A. Béchamp. — Microzymas, — pancréazymose et pancréazymase. — sialozymase, — néfrozymase, — diastase, — synaptase, — zymase et zymozymase, — C'est à s'y perdre, et pendant trois pages de suite tous ces za, ze, zi, zo, zases viennent se heurter et s'entrechoquer.

Ah! M. Béchamp, comme vous le dit M. L. C., à Toulouse, espérons que vous finirez, un jour, par allumer votre lanterne.

— M. Saac écrit qu'il a été induit en erreur dans sa Note sur la panification aux États-Unis à l'aide du houblon. — Il recommence la recette qu'il avait donnée et ajoute cette fois le levain. Le ferment, dit-il, n'est donc pas autre chose que le levain de pâte ordinaire, associé à de la farine de maïs et à une solution de houblon. Dans cette préparation, le houblon

---

à 80 grammes de ce sel formant 1 litre; je crois bon de ne pas trop s'écarter en grand de cette donnée. En deux ou trois jours d'aérage vers 25° centigrades et 20 degrés humides, la couleur est entièrement développée, et l'on achève la fabrication par les moyens ordinaires.

n'est donc pas le ferment, comme je l'avais cru, mais la substance conservatrice du levain, qu'elle empêche de subir la fermentation lactique.

C'est fort bien assurément, mais ce n'en est pas moins fort ridicule de publier ainsi sans réflexion ce qu'on entend dire à un boulanger américain. Puisque M. Saac habite la Suisse allemande, il doit y voir le *Journal de Dingler*, qu'il lise donc dans ce recueil combien sa communication erronée y a été mal reçue, et cela malheureusement avant que M. Pasteur n'eut la bonne pensée de faire rectifier l'erreur, pour l'honneur du *Compte-rendu français*.

— M. Bastian écrit une lettre en réponse à la Note de M. Pasteur, et soutient qu'il est impossible que des germes de bactéries puissent survivre dans une lessive caustique chauffée à 100 degrés. — Il cite encore d'autres faits à l'appui de son opinion et déclare qu'il est certain d'avoir prouvé la génération spontanée.

— M. Tyndall écrit deux lettres à M. Dumas, et approuve ce que M. Pasteur a répondu au docteur Bastian. Il réclame le concours de tous les esprits éclairés pour bannir de la science cette doctrine des générations spontanées, qui ne s'appuie sur rien.

Séance du 7 août. — Critique expérimentale sur la glycémie (suite). La glycémie est le résultat d'une fonction physiologique, elle prend sa source dans l'organisme et dans l'alimentation. Note de M. Cl. Bernard. — Nous recommandons, à propos des lectures de M. Bernard, la Note qui se trouve dans ce numéro sur le diabète miellé, par M. C. T. Kingzett, page 880. Comme cette Note a paru seulement il y a deux mois dans les *Chemical News*, elle vient à propos pour faire connaître l'état de la question en Angleterre

— M. Paul Thenard signale un fait d'*affinité capillaire* qu'il assimile au procédé suivi par M. C. Bernard pour son analyse du sucre contenu dans le sang au moyen de sa précipitation par le sulfate de soude.

— Réponse de M. L. Pasteur au docteur Bastian. — C'est une confirmation pure et simple de sa précédente réponse. L'expérience, dit M. Pasteur, prouve que la potasse qui vient d'être fondue au rouge et avec laquelle on alcalinise l'urine ne donne pas de bactéries, alors que la même urine alcalinisée avec la potasse en simple solution en donne. Concluez. Ce que nous apporte M. Bastian, je l'avais fait avant lui, on le trouvera dans les *Annales de chimie et de physique* en 1862. — Il n'y a donc de nouveau, dans ce que dit le docteur Bastian, que la fausse interprétation qu'il donne de mon expérience de 1862, et une erreur en plus qu'il a commise. Qu'il commence par reconnaître qu'il s'est trompé et je le suivrai dans ce qu'il me demandera ensuite. — *Collé sous bande le docteur Bastian.*

— De la théorie carpellaire d'après des Loasées (deuxième partie); par M. A. Trécul.

— Réponse de M. A. Ledieu à la dernière communication de M. Hirn.

— Sur les radiomètres d'intensité; par M. de Fonvielle.

— M. E. Monnier adresse une Note sur un nouveau procédé pour préparer les mèches à briquet, sans substances vénéneuses.

Le procédé indiqué par M. E. Monier consiste dans la substitution de l'oxyde de manganèse au chromate de plomb qui a été employé jusqu'ici. Les mèches sont imprégnées de sulfate de manganèse, qu'on décompose par la soude caustique; ou bien encore, on se contente de les plonger dans une solution de permanganate de potasse. — Cette Note est renvoyée à la Commission des arts insalubres.

— Note sur la tache phylloxérée de Mancey (Saône-et-Loire); par Alp. Rommier, présentée par M. Thenard. — Cette Note, qui vient bien tard, est la justification du rapport fait l'année dernière sur l'impuissance des sulfocarbonates contre le Phylloxera. Nous ne pouvons que renvoyer nos lecteurs à notre numéro de juillet dernier, page 704.

— Sur le dosage de l'acide carbonique contenu dans les eaux (eaux d'irrigation, de drainage, de sources, de rivières, etc.). Note de M. A. Houzeau, présentée par M. Peligot.

— Sur un nouveau procédé de recherche qualitative et de dosage de la potasse; par Ad. Carnot. — « Je crois pouvoir montrer que la réaction nouvelle (voir la séance précédente) donnée par les sels de potasse en présence de l'hyposulfite de soude et d'un sel de bismuth dans une solution chargée d'alcool, résout ces deux difficultés. » Nous publierons *in extenso* les deux Notes de M. Carnot.

— Sur les différents pouvoirs rotatoires que présente le sucre de canne selon le procédé employé pour les mesurer; par M. L. Calderon. — Travail fait dans le laboratoire de M. Berthelot.

— Procédé pour doser les hydrocarbures et en particulier le grisou dans les mines; par M. J. Coquillion.

— Sur l'emploi du chlorure de calcium dans l'arrosage des chaussées, promenades et jardins publics. Note de M. Cousté. — Les premiers essais de l'auteur sont du mois de mai 1854. Ils eurent lieu rue Aguado, à Dieppe. En 1855, à l'ouverture de l'Exposition universelle, l'auteur fit un essai consistant en un arrosage avec du chlorure liquide, résidu d'une fabrique d'eau de seltz. L'emploi du sel fut de 150 grammes, chlorure réel, par mètre carré.

En 1856, la même opération fut entreprise en grand, aux frais du service des promenades et plantations de la ville de Paris, et poursuivie à diverses reprises jusqu'en 1863, etc., etc. — On voit par ces faits que M. A. Houzeau n'a pas inventé l'idée de l'arrosage au chlorure de calcium, c'est ce que nous dîmes de suite à M. A. Guérout, notre collaborateur et le compatriote, par à peu près, du célèbre Normand que la ville de Rouen a le bonheur de posséder, lorsque nous eûmes à analyser sa Note, dans notre dernier numéro.

— Sur quelques particularités des mouvements réflexes déterminés par l'excitation mécanique de la dure-mère crânienne. Note de M. Bochefontaine, présentée par M. Vulpian.

— Affinités botaniques du genre *nevropteris*. Note de M. B. Renault, présentée par M. P. Duchartre.

— Sur la révision annuelle de la carte magnétique de la France; par MM. Marié-Davy et Descroix.

ÉTUDE HISTORIQUE ET CHIMIQUE

POUR SERVIR A

L'HISTOIRE DE LA FABRICATION DU ROUGE TURC OU D'ANDRINOPLE

ET A LA THÉORIE DE CETTE TEINTURE (1)

Par Théodore Chateau

Chimiste, membre correspondant des Sociétés industrielles de Mulhouse, d'Amiens, d'émulation de la Seine-Inférieure, des sciences de Lille, etc.

§ LXXV

THÉORIE DE M. DUMAS (1846) (2)

« S'il est difficile aujourd'hui de pouvoir donner une explication précise et complétement satisfaisante de la teinture en rouge d'Andrinople, il n'en est plus de même quand il s'agit de déterminer la part que peuvent avoir séparément les diverses opérations dont nous venons de parler.

« *Décreusage.* — Il est bien évident, par exemple, que si le décreusage, en débarrassant l'étoffe des substances étrangères, rend la fixation de la matière colorante moins sûre, il rend la couleur fixée plus belle et plus vive; mais la couleur propre du coton ne peut exercer qu'une influence bien faible sur un rouge aussi foncé; tandis que la modification que le coton éprouve dans la constitution de ses fibres, soit par le décreusage, soit surtout par le blanchiment, paraît défavorable.

« Quant au *bousage* ou bain de *fiente*, il n'est pas bien démontré, comme Vitalis l'avait admis, que cette opération soit bien indipensable; ce qu'il y a de certain, c'est qu'on peut s'en passer sans que cela nuise à la beauté de la couleur.

---

(1) Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, année 1876, janvier, p. 7; février, p. 152; mars, p. 301; avril, p. 401; mai, p. 500; juin, p. 547, et août, p. 786.

(2) Dumas. — *Traité de chimie appliquée aux arts*, Paris, 1846, t. VIII.

« *Huilage.* — L'huilage est une opération importante qui a pour objet de rendre le tissu plus apte à fixer la matière colorante. Voici comment nous concevons son action :

« En considérant, d'une part, qu'on ajoute toujours à la matière colorante grasse une certaine quantité d'eau alcaline, et que, d'autre part, la matière dite *huile tournante*, dont la saponification est plus facile que celle de toute autre huile, était en outre celle qui donnait les meilleurs résultats pour l'huilage du coton, quelques personnes avaient pensé qu'il se formait un savon acide dont toutes les parties de l'étoffe s'imprégnaient, et qui déterminait la fixation de la matière colorante.

« Mais des expériences très-précises, faites par M. Chevreul, sur de l'huile extraite du coton, par l'intermédiaire de l'alcool, avant l'opération du garançage, lui ayant démontré qu'il n'existait dans cette dernière aucun acide gras libre, nous pensons (Dumas) que le rôle de la matière alcaline est d'émulsionner l'huile, de la diviser, de rendre ainsi toutes les parties de l'étoffe plus aptes à s'en pénétrer, et par suite à produire une teinture plus uniforme et plus solide. On peut concevoir, en effet, que si le tissu est pénétré d'un liquide huileux, celui-ci se déplaçant sous l'influence de la liqueur teignante, deviendra la cause de ces phénomènes d'endosmose au moyen desquels s'effectuent tant de pénétrations qui seraient impossibles par tout autre procédé.

« Quant au séchage à la chambre chaude, qui suit chaque immersion dans le bain huileux, il a nécessairement pour but d'augmenter la fluidité de l'huile, et de la faire pénétrer plus avant dans l'intérieur du tissu qui, en perdant l'eau qui remplit les pores de la fibre ligneuse, devient par suite bien plus apte à absorber l'huile elle-même.

« L'opération du *dégraissage* a pour but d'enlever l'excès d'huile qui reste interposé dans les interstices de l'étoffe et qui nuirait plutôt qu'elle ne servirait dans les opérations subséquentes.

« L'*engallage* et l'*alunage* qui se donnent séparément ou simultanément, ont pour effet certain de donner un rouge plus élevé, ainsi que cela résulte de l'expérience journalière, et ainsi du reste qu'on pouvait le prévoir.

« Dans le *garançage*, la matière rouge se fixe par l'action spéciale de l'alumine provenant de l'alun décomposé, soit que celui-ci ait été ramené à l'état de sous-sel, soit qu'il ait éprouvé une décomposition complète.

« Dans l'*avivage*, où l'on emploie une dissolution de savon bouillante avec un excès d'alcali, on décompose complétement l'alun qui pourrait encore rester sur le tissu ; d'une autre part, on enlève probablement quelques matières brûnâtres appartenant soit à la garance, soit à la noix de galle, et qui nuirait à la beauté du rouge.

« Enfin M. Chevreul pense que l'alcali peut modifier la matière colorante et lui donner une nuance plus agréable.

« Quant à la dernière opération, celle du *rosage* (avivage à l'étain), il est bien difficile de se rendre compte du rôle qu'y jouent les diverses substances dont on fait usage.

« Il résulte enfin, des expériences comparatives faites par M. Chevreul, avec du coton teint, d'une part, en rouge ordinaire, et de l'autre, en rouge turc, que si ce dernier résiste mieux que l'autre à l'action des dissolutions savonneuses, l'inverse a lieu quand les deux étoffes sont exposées simultanément à l'action de la lumière solaire. Le rouge turc perd aussi plus facilement sa matière colorante par le frottement, ce qui semblerait indiquer que la couleur du rouge turc est plutôt interposée que profondément fixée et qu'elle diffère un peu à cet égard de la couleur du rouge ordinaire. »

§ LXXVI

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES SUR LE ROUGE D'ANDRINOPLE, D'APRÈS M. PERSOZ PÈRE (1846) (1)

Dans son classique *Traité de l'impression des tissus*, M. Persoz père donne les considérations théoriques suivantes sur la fixité de la teinture en rouge d'Andrinople :

(1) *Traité théorique et pratique de l'impression des tissus.*

« Pour huiler les toiles, dit-il, il ne suffit pas de les recouvrir de corps gras, puisque l'expérience prouve qu'une tache d'huile ou de graisse qui n'est pas modifiée, fait réserve sur la partie du tissu qu'elle recouvre, et empêche les mordants de fer ou d'alumine d'y adhérer; il faut modifier la nature de ce corps à l'aide d'alcalis ou des composés alcalins, sous la triple influence de l'eau, de la chaleur et de l'air.

« Toutefois, il ne s'agit pas ici d'une simple saponification, comme quelques personnes l'ont publié, car, s'il en était ainsi, il suffirait de prendre des savons à base d'huile d'olive, d'en imbiber le tissu, puis de mettre les acides gras en liberté, pour obtenir des toiles capables de se teindre en rose dans un bain de garance : ce qui n'a pas lieu, puisque l'opération de l'huilage ne réussit jamais mieux que quand on fait usage de carbonate et surtout de bicarbonate sodique ou potassique, dont l'action saponifiante à la température ordinaire n'est point à comparer à celle des alcalis caustiques; l'on doit donc en rechercher la cause ailleurs.

« L'huile, les bicarbonates alcalins sont sans doute les éléments principaux de cette opération; mais l'huile doit être *tournante*, et, en outre, il faut y faire intervenir des substances de nature particulière, telles que le *crottin de mouton* ou la *fiente de vache*, qu'on a en vain cherché à supprimer. »

Suit la description du *bain blanc*. — On foularde les pièces dans ce bain.

« Ces pièces sont alors exposées au soleil, s'il fait beau temps, ou dans un séchoir chaud, si on le préfère.

« Pendant cette exposition, le corps gras éprouve une modification qui le rend insoluble dans les alcalis faibles et acquiert à un haut degré la propriété d'adhérer fortement au tissu; mais comme cette modification s'effectue de la surface au centre et que les parties superficielles de chaque couche, n'entrant pas en combinaison avec l'étoffe, s'en détachent facilement, on recommence l'opération du bain blanc jusqu'à ce que le centre de la toile soit suffisamment huilé.....

..... « Le soleil et la chaleur exercent une très-grande influence sur les pièces qu'on dessèche à l'air; en automne, en hiver et au printemps, on éprouve beaucoup plus de difficultés qu'en été à modifier et à fixer le corps gras.

« Lorsque ces pièces sont exposées dans un séchoir, les effets de la chaleur artificielle ne se font pas moins remarquer, et si l'on n'atteint pas le degré voulu, on observe de notables différences dans l'intensité des nuances.

..... « Quelle est la modification que subit le corps gras lorsqu'il est soumis, en présence du tissu, à la triple influence de l'air, de la chaleur et des carbonates alcalins? Quels sont les produits dans lesquels il se métamorphose? En un mot, quelle est l'équation de cette opération mystérieuse? »

§ LXXVII

Expériences de M. Weissgerber. — Après avoir posé ces questions, M. Persoz père fait connaître le résultat de quelques observations faites en 1839, dans son laboratoire, par un jeune industriel de ses élèves, M. Weissgerber.

« Ce fabricant, dit-il, destiné à cette époque à faire du rouge turc sa spécialité, a observé que les toiles huilées par les procédés ordinaires, qui cèdent leur corps gras modifié à l'*essence de térébenthine*, abandonnent aussi parfaitement ce même corps à l'*acétone* (esprit de bois); ainsi, après avoir coupé en lanières des toiles huilées, il les a exposées dans l'allonge d'un appareil à déplacement, et au moyen d'un petit volume d'acétone, il est parvenu à les purger de tout le mordant organique dont elles étaient recouvertes. Voici comment il s'en est assuré : toutes les fois qu'il faisait passer la toile huilée dans un bain de garance, elle se teignait en rouge moyen, et il obtenait, à la suite des avivages, un rose pur et bien nourri; au contraire, cette toile, à mesure qu'elle était épuisée par l'acétone, perdait de plus en plus la propriété de se teindre et finissait par ne plus attirer de matière colorante en passant dans le bain de teinture. Ayant distillé au bain-marie la solution du mordant dans l'acétone, pour en retirer ce dernier, il trouva pour résidu un liquide visqueux, de nature grasse, se sépa-

rant en deux couches : l'une solide, l'autre liquide; et qui se maintient pendant longtemps dans le même état.

« Dans le désir de savoir si ce liquide visqueux possédait encore la propriété essentielle du corps gras qui lui avait donné naissance, il le saponifia par des bases puissantes, et n'ayant trouvé aucune trace de glycérine dans les produits de la saponification, il dut en conclure que ce corps avait disparu.

« Enfin il (M. Weissgerber) a constaté, et nous (M. Persoz) avons vérifié le fait à plusieurs reprises, qu'il suffit d'appliquer sur une étoffe une quantité convenable de ce corps gras modifié pour obtenir avec la garance les nuances les plus foncées et les plus pures.

« D'après ce que nous avons vu, ajoute M. Persoz, nous demeurons convaincu que si jamais on vient à préparer directement ce corps gras, on s'affranchira de l'emploi des mordants d'alumine. — Cette proposition, dit-il, au premier abord assez extraordinaire, a pour appui une observation qu'a faite M. Chevreul, vers 1830, *sur un certain rouge turc* qu'il a analysé, et dont il n'a pu retirer qu'une très-petite quantité d'alumine, substance qui s'emploie en assez forte dose dans la fabrication du rouge turc. Si la glycérine disparaît dans cette opération, c'est en subissant une oxydation et une métamorphose qui ont leurs causes : la première, dans le concours de l'air et les conditions de température auxquelles on opère l'huilage; la seconde, dans l'emploi des substances azotées indispensables pour mettre en mouvement la matière organique. — C'est sans doute à ces substances qu'il faut rattacher en grande partie la nécessité de se servir de matières fécales ou excrémentitielles; nous disons en grande partie, parce qu'il résulte d'expériences qui nous sont propres sur des produits de cette espèce, qu'ils contiennent des corps gras précisément dans cet état où on les retrouve sur la toile, qui jouit de la propriété d'attirer la matière colorante, ce qui nous a conduit à nous demander si l'on ne pourrait pas utiliser l'acte de la digestion de certains animaux pour modifier ces graisses, et les rendre propres à entrer directement, sous forme d'excréments, dans la teinture du rouge turc.

« Tous ceux qui se sont occupés du rouge turc savent que les *bains blancs* sont d'autant plus actifs qu'ils renferment une plus forte proportion de *bain blanc ancien*, dans lequel se rencontre, avec le corps gras ordinaire, celui qui est déjà modifié.

« On a attribué au crottin un autre rôle, celui de mettre par sa présence les pièces à l'abri de cette combustion qui n'est que trop ordinaire lorsqu'on a l'imprudence de les laisser en tas et de leur donner le temps de s'échauffer. L'élévation de température qui a lieu dans ce cas-là peut très-bien être attribuée à une fixation d'oxygène; or, si le corps azoté de crottin a pour effet, comme tout porte à le penser, de rendre le corps gras plus stable en le métamorphosant, on s'explique la cause de l'influence qu'il exerce. Il y aurait peut-être aussi à tenir compte du rôle que pourraient jouer dans les opérations qui suivent celles de l'huilage, les phosphates qui se rencontrent en assez grande quantité dans les matières excrémentitielles. »

Ainsi, d'après l'opinion de M. Persoz père, la solidité du rouge turc aurait pour cause principale la formation sur le tissu d'un corps gras modifié, et il attribue la modification « mystérieuse » qu'éprouve le corps gras à l'action :

1° Des principes azotés contenus dans les matières excrémentitielles;

2° A l'action de l'air et de la chaleur solaire.

Remarquons aussi dans les considérations théoriques ci-dessus que M. Persoz s'exprime formellement sur l'inutilité de l'alumine, opinion beaucoup trop radicale à notre sens et en désaccord avec ce que démontre la pratique.

§ LXXVIII

INDICATIONS THÉORIQUES DE M. SCHUTZENBERGER (1867) (1)

« Avant de mordancer en alumine, on prépare le tissu ou le fil de coton au moyen d'un corps gras (huile tournante), que l'on modifie convenablement, par l'action combinée ou

(1) *Traité des matières colorantes*, t. II, p. 280 et suiv.

successive des carbonates alcalins, de la chaleur, de la lumière et des influences atmosphériques.

« Le produit de l'altération spéciale de l'huile tournante fonctionne déjà comme mordant, et attire en bain de garance, pour donner un rouge moyen qui, après avivage, passe au rose pur. Combiné avec l'alumine ou l'oxyde de fer, il communique à la laque des caractères remarquables de solidité, qui permettent un avivage très-intense. »

La clef de la fabrication du rouge d'Andrinople réside, d'après M. Schützenberger, « *dans l'intervention des corps gras et dans la modification toute spéciale qu'on leur fait subir.* »

« On ignore encore, ajoute-t-il, quelle est la nature exacte de l'altération de la graisse, par quelle série de transformation elle devient apte à jouer un rôle aussi utile? Est-il possible de provoquer les modifications en dehors du tissu, pour arriver à l'huiler instantanément et par une simple impression? Toutes ces questions, qui sont d'un grand intérêt, ont jusqu'à présent vainement exercé la sagacité des chimistes les plus habiles. »

Après avoir décrit sommairement la préparation et l'emploi de l'huile tournante, M. Schützenberger ajoute :

« Les expériences de M. Ed. Schwartz (citées aussi par M. Persoz) démontrent la nécessité de l'intervention des alcalis et de préférence des alcalis carbonatés, ou des bicarbonatés. Suivant les résultats observés par cet habile chimiste technicien, ces corps n'agissent pas seulement en permettant l'émulsion et la division du corps gras, mais ils ont en outre une influence capitale dans la marche de la modification qu'il doit subir. »

Puis, « il semble aussi qu'il est utile d'ajouter au bain blanc une certaine proportion de crottin de mouton ou de fiente de vache. Cette addition, faite dans le but, soi-disant, d'animaliser le tissu et de le rapprocher ainsi des fibres animales, peut être favorable, parce que les éléments des produits excrémentitiels des herbivores concourent à favoriser l'altération du corps gras. »

« Remplaçant ici (dans l'huilage) les faits positifs, qui font défaut, par des hypothèses, nous pourrions, dit M. Schützenberger, faire entrevoir la transformation mystérieuse du corps gras, dérive d'une oxydation lente, qui trouve, jusqu'à un certain point, sa confirmation dans les phénomènes si connus de l'absorption de l'oxygène par les graisses et dans les combustions spontanées, observées quelquefois sur les tissus huilés, lorsqu'ils sont entassés sans précaution et sans aérage suffisant pour éviter l'élévation de température. »

« Il est vrai, ajoute-t-il, qu'on a varié de bien des manières l'influence des oxydants sur l'huile, sans parvenir à la modifier, en dehors du tissu, dans un sens favorable à la production du rouge turc; mais ce résultat négatif ne prouve rien en défaveur de l'oxydation. Ce phénomène, s'il n'est pas prouvé définitivement, est tout au moins très-probable. »

M. Schützenberger indique ensuite les expériences de M. Weissgerber et les complète en décrivant ses propres essais :

§ LXXIX

« J'ai moi-même extrait, dit-il, par l'*alcool acide*, la substance grasse d'un tissu teint et avivé pour rouge turc. Après saturation de l'acide sulfurique par l'ammoniaque et filtration précipité d'alun, la solution a été concentrée et précipitée par l'eau. Le dépôt filtré, lavé et séché a été épuisé par le sulfure de carbone qui dissout la graisse avec très-peu de colorant. Ce qui reste représente de l'alizarine pure. Après élémination du sulfure de carbone, j'ai obtenu un résidu huileux un peu rougeâtre. Traité par l'eau de baryte, ce liquide a fourni immédiatement à froid un savon barytique. Il contient donc de l'acide gras libre. La partie non attaquée à froid a été bouillie avec l'hydrate de baryte; il s'est produit, par une véritable saponification, une nouvelle quantité de savon; enfin, il est resté une notable proportion d'une graisse neutre non saponifiable et qui représente probablement le corps de M. Weissgerber. Le savon barytique ainsi obtenu est soluble dans l'alcool, d'où il cristallise en aiguilles.

« On sait que l'acide sulfoléique, obtenu par la saponification sulfurique de l'huile, fournit, en se décomposant par l'eau, une substance jouissant, jusqu'à un certain degré, du pouvoir de solifier beaucoup les couleurs garancées, lorsqu'elle est introduite dans l'impres-

sion du mordant. Il est, d'après cela, probable que c'est l'oléine de l'huile qui concourt essentiellement à la production de ce mordant organique spécial (1).

§ LXXX

« L'huile modifiée, poursuit M. Schützenberger, agit :

« 1° Comme mordant; d'après les analyses de M. Chevreul, certains rouges turcs ne renferment qu'une proportion minime d'alumine;

« 2° Comme solidification de la laque rouge;

« 3° M. Kullmann a démontré de plus qu'elle jouit du pouvoir de précipiter énergiquement et de retenir les oxydes métalliques, tels que l'oxyde fer.

..... « En y réfléchissant, ajoute M. Schützenberger, on est tenté d'attribuer la nuance spéciale et l'éclat du rouge turc à un effet physique. Le corps gras modifié fluide, qui imprégne le tissu, tend à s'accumuler à la surface, par un effet de capillarité, et par conséquent la laque complexe *est surtout superficielle.* »

A l'appui de cette idée, M. Schützenberger rappelle que M. Persoz a fait observer que les plus beaux rouges offrent une *tranche interne presque blanche*, lorsqu'on la déchire.

« L'augmentation de solidité peut également être due à l'influence physique de l'huile qui, enveloppant les particules de laque, les préserve de l'action trop directe des agents destructeurs.

« Mais, dira-t-on, comment concevoir alors la teinture, si le mordant ne se mouille pas, entouré qu'il est d'huile fluide? Cette objection peut être facilement levée. La graisse dissout facilement de la matière colorante et la transmet à l'oxyde métallique aussi bien que l'eau.

« Ces considérations ne sont pas de nature à faire dénier toute action chimique de l'huile modifiée, dans le développement des propriétés spéciales du rouge d'Andrinople.

..... « Le dégraissage qui suit les opérations de l'huilage a pour but d'éliminer les parties du corps gras non modifiées et celles qui, modifiées, n'adhèrent pas à la fibre.

..... « Vient ensuite l'opération du mordançage. La précipitation de l'alumine est ici facilitée par l'attraction exercée par la matière organique. »

Arrivant à la question de l'avivage, M. Schützenberger donne les considérations suivantes :

..... « Le savon ne peut plus avoir pour effet de fixer sur le tissu de l'acide gras. Il serait possible cependant que l'acide gras libre trouvé par moi dans la graisse liquide retirée d'un tissu rouge avivé provint de cette source.

« Sa principale action (celle du savon), ainsi que celle du carbonate alcalin, est d'éliminer les matières fauves et colorantes, autres que l'alizarine.

« Quant au sel d'étain, il détermine bien certainement la précipitation d'une certaine dose d'oxyde d'étain, qui fait virer la nuance de la laque complexe, et lui donne cette couleur feu qui est l'un des apanages du rouge turc. »

(*La suite prochainement.*)

UN APERÇU DU TITRAGE ET DE L'ESSAI DES SELS DE SOUDE

Par M. A. Favre,

Directeur de l'usine de Porquerolles (Iles d'Hyères [Var]).

Pour faire un titre alcalimétrique, on se sert d'une liqueur acide faite de telle sorte que 1 litre de cette liqueur renferme exactement 100 grammes d'acide sulfurique monohydraté. Beaucoup achètent cette liqueur chez les pharmaciens ou chez les fabricants de produits chi-

(1) Rappelons que déjà, en 1830, M. D. Gonfreville émet l'idée de la formation d'un *oléate d'alumine.*

Il est curieux de voir que ni M. Weissgerber, ni M. Persoz, ni M. Schützenberger, n'aient songé à examiner à ce point de vue les matières grasses diverses, que l'essence de térébenthine, l'acétone et l'alcool acide, extraient des tissus huilés.

miques; cette liqueur pouvant être faite depuis longtemps et changée de titre, il est donc essentiel d'avoir un contrôle pour s'assurer de son exactitude. On est venu à considérer comme exacte une liqueur exigeant 92°.4 pour neutraliser une dissolution de 5 grammes de carbonate de soude sec et pur.

La complète saturation des 5 grammes de NaS,CO^2 nécessite la consommation de 92°.453 d'acide normal = 4gr.6226 de SO^3HO. Ces nombres correspondent à des équivalents égaux de carbonate de soude (NaO,CO^2) et d'acide sulfurique monohydraté (SO^3HO).

Chacun sait que, avant de faire la liqueur alcalimétrique, on doit se procurer de l'acide sulfurique pur et très-concentré. On atteint facilement ce dernier but en chauffant l'acide à 66 degrés dans une capsule en platine, jusqu'à ce qu'il répande d'abondantes vapeurs blanches.

Cela fait, on prend 100 grammes de cet acide lorsqu'il est froid; on introduit tout à la fois l'hectogramme d'acide dans environ 8 hectogrammes d'eau distillée; on mêle le tout ensemble; on verse de cette liqueur d'essai, à plusieurs reprises, dans la fiole, pour entraîner l'acide sulfurique qui a échappé au premier mélange.

On laisse refroidir la dissolution jusqu'à la température de 15 degrés. A cette température, on remplit le vase avec de l'eau pour former 1 litre; on mêle et on garde la liqueur alcalimétrique pour l'usage dans un flacon en cristal bien bouché : en la préparant ainsi, on peut faire un titre alcalimétrique avec exactitude.

On introduit de cette liqueur dans une burette divisée en $^1/_2$ centimètres cubes; c'est un $^1/_2$ centimètre cube représentant 0gr.05 d'acide monohydraté qu'on appelle *le degré alcalimétrique.*

Lorsque 100 kilogrammes de sel de soude peuvent neutraliser 85 kilogrammes d'acide monohydraté, on dit que ce sel de soude marque 85 degrés alcalimétriques : le degré alcalimétrique est donc la quantité d'alcali qui sature 1 kilogramme de SO^3HO.

On pèse 5 grammes du sel de soude à essayer que je suppose à 80 degrés; on fait dissoudre dans environ 60 centimètres cubes d'eau distillée et on sature avec la liqueur alcalimétrique; il se produit une effervescence due au dégagement de l'acide carbonique. Cette effervescence continue de se manifester vivement jusqu'à 75 degrés; à 78°.$^1/_2$, il se produit encore de l'effervescence. La teinture de tournesol, imprégnée de lessive en saturation, passe au rouge vineux qui ne tarde pas de paraître bleue par les bords. Enfin, à 80 degrés, la dissolution saturée, mise en contact avec la teinture de tournesol, la fixe au rouge pelure d'oignon. On examine alors à quel degré la liqueur alcalimétrique s'arrête dans la burette, et on est fixé sur le titre du sel de soude.

La cessation de l'effervescence durant les essais alcalimétriques est un indice du terme de l'opération. Cependant quelques personnes, peu habituées aux essais alcalimétriques, versent quelquefois de la liqueur alcalimétrique au delà du titre qu'elles recherchent. Cet inconvénient ne se présente pas si l'on essaie avec une baguette mouillée de la solution saturée sur quelques gouttes de teinture de tournesol répandues sur une assiette, ou bien si l'on a soin, pour mieux juger du rouge qui se produit, de placer le bocal qui contient la dissolution de sel de soude sur une feuille de papier blanc.

On peut encore, pour mieux saisir le moment où la neutralisation est complète, faire bouillir la dissolution et ajouter goutte à goutte la liqueur alcalimétrique juqu'à ce que la couleur bleue ait fait place à la couleur rouge pelure d'oignon : on doit alors laisser bouillir quelque temps pour s'assurer que l'acide carbonique est disparu et que la couleur rouge est fixe.

On peut aussi, si l'on veut, essayer avec une baguette mouillée de dissolution de sel de soude sur un papier de tournesol bleu; mais il faut un peu plus d'habitude pour se servir de ce papier, parce qu'il faut savoir reconnaître la coloration donnée par le dégagement de l'acide carbonique de celle donnée par la liqueur alcalimétrique. Pour être fixé, on chauffe légèrement le papier rougi : la coloration rouge persiste si cette coloration est due à l'acide sulfurique, tandis que la teinte bleue apparaît de nouveau si la coloration rouge est due à l'acide carbonique.

On peut enfin prendre le point de saturation avec le papier bleu, coloré au campêche : on est arrivé à la saturation lorsque le liquide rougit très-légèrement les bords d'un petit

morceau de papier bleu, coloré au campêche, coupé de manière à partager l'épaisseur du papier.

Ce premier essai donne le degré alcalimétrique total : soude carbonatée, soude caustique, sulfure de sodium ou sulfite de soude.

M. G. Pouchet ayant déjà parlé, dans ce journal, de l'essai de ces substances, je n'y reviendrai pas; je donnerai seulement la conversion du titre alcalimétrique en titre pondéral.

Le rapport des équivalents du

Carbonate de soude à l'acide sulfurique est.....	$\frac{53}{49}$	= 1.081
Soude caustique — —	$\frac{40}{49}$	= 0.816
Sulfure de sodium — —	$\frac{39}{49}$	= 0.796
Sulfite de soude — —	$\frac{63}{49}$	= 1.285

Pour convertir le titre alcalimétrique en titre pondéral du carbonate de soude et de la soude caustique (hydrate de soude), il suffit de multiplier le premier par 1.081 et celui de la soude caustique par 0.816.

La conversion du titre alcalimétrique du sulfure de sodium et du sulfite de soude se fait en multipliant le premier par 0.796 et celui du sulfite par 1.285.

Si l'on voulait savoir la quantité de soude pure (NaO) contenue dans un sel de soude à l'état de carbonate de soude, de soude caustique ou de sulfite de soude, il faudrait multiplier le titre alcalimétrique total par

0.632 : rapport de NaO à $SO^3.HO$ $\frac{31}{49}$ = 0.632.

EXEMPLE D'UNE ANALYSE D'UN SEL DE SOUDE AVEC CAUSTICITÉ

Eau			0.50
Matières insolubles			0.25
Alcali 87 degrés dont	70 carbonate de soude	× 1.081 =	75.60
	16 soude caustique	× 0.816 =	13.05
	1 sulfite de soude	× 1.285 =	1.28
Sulfate de soude			7.32
Sel marin			2.00
			100.00

En multipliant le titre de 87 degrés alcalimétriques par 0.632, on trouve que ce sel de soude contient 54.98 de soude pure (NaO). Ces 54.98, qui indiquent la quantité de soude pour 100, correspondent à ce qu'on nomme *titre pondéral d'un alcali brut* ou *degré de Gay-Lussac*.

En France, les degrés alcalimétriques sont les seuls usités dans toutes les transactions commerciales.

Epreuve de la soude brute.

La soude brute est le résultat de la réaction qui se produit dans les fours à réverbère entre le sulfate de soude, la craie et le charbon, ordinairement employé à l'état de houille.

Pour être dans de bonnes conditions, il faut qu'à l'analyse la soude brute donne de 40 à 42 degrés. Elle doit avoir 5 à 8 centièmes de caustique et ne doit pas contenir plus de $^1/_8$ de sulfure de sodium, 0.005 à 1 et 2 centièmes de sulfate de soude non décomposé et de 0.006 à 1 centième de sel marin non décomposé.

Dans l'analyse de la soude brute, on se propose donc de connaître la quantité de carbonate de soude, de soude caustique (hydrate de soude), de sulfure de sodium, de sulfate de soude et de sel marin contenus dans cette soude.

L'essai de ces diverses substances ayant déjà été traité dans ce journal, il est donc inutile d'y revenir. Je ne décrirai ici que le dosage de l'alcali.

A cet effet, on prend un bon échantillon moyen de la soude brute qu'on veut essayer; on broie cet échantillon dans un mortier de fonte jusqu'à pulvérisation complète; on pèse 25 grammes de soude brute pulvérisée et passée au tamis.

On jauge 250 centimètres cubes d'eau distillée; on introduit dans un flacon d'abord 100 centimètres cubes environ de l'eau jaugée, on ajoute les 25 grammes de soude et on achève de verser le reste des 250 centimètres cubes d'eau. On bouche le flacon avec un bouchon de caoutchouc, et l'on agite de suite avec force pour bien délayer la soude et l'empêcher de se déposer au fond de l'eau. On continue à agiter, constamment à froid, pendant une heure, afin de dissoudre tous les corps solubles contenus dans la soude, sans enlever le sulfure de calcium qui peut s'y trouver, et on filtre.

On prend ensuite une pipette de 50 centimètres cubes du liquide filtré, représentant 5 grammes de matière; on verse cette liqueur dans un verre à boire et on la sature avec la liqueur alcalimétrique. L'acide carbonique se dégage, on agite la liqueur avec un tube en verre, et on est arrivé à la saturation lorsque le papier de tournesol bleu est ramené au rouge fixe.

Le nombre de $^1/_2$ centimètres cubes de liqueur d'épreuve employée donne le titre de la soude : ce titre trouvé indique que la soude peut saturer un nombre de centièmes de son poids d'acide sulfurique monohydraté égal au nombre de degrés de liqueur alcalimétrique consommée.

Quand on dépasse le but en allant trop vite, dans ce cas, pour sauver l'essai, on rajoute dans le verre, au moyen d'une pipette, une solution de carbonate de soude sec et pur composée de telle sorte que 1 centimètre cube corresponde à 1 degré alcalimétrique : $8^{gr}.116\ Na\,O, CO^2$, par exemple, dans 150 centimètres cubes d'eau distillée. On tient ensuite compte du nombre de centimètres cubes de solution rajoutée; le nombre de $^1/_2$ centimètres cubes de liqueur alcalimétrique consommée, diminué du nombre de centimètres cubes de la solution de carbonate de soude nécessaires pour retrouver le point de saturation, représente le titre de la soude brute.

En terminant, je citerai comme méthode pour le dosage de la soude caustique en présence du carbonate de soude du commerce celle imaginée par M. E. Siegwart :

On fait dissoudre 5 grammes du sel de soude qu'on se propose d'examiner dans 100 centimètres cubes d'eau distillée chaude; mais, au lieu d'opérer comme on le fait communément dans le dosage des sels de soude et d'ajouter de la teinture de tournesol, on applique et suspend sur la paroi du verre une bandelette bien préparée de papier de curcuma fin. Ce papier jouit de la propriété de se colorer en rouge de minium dans une solution de soude caustique et en rouge cramoisi dans une solution de carbonate de soude. Dans un liquide où se trouve de la soude caustique en présence du carbonate de soude, le papier se colore en ce rouge minium caractéristique. Si maintenant on ajoute à une solution de ce genre et goutte à goutte de l'acide sulfurique normal, ce sera d'abord la soude caustique qui se combinera, et ce ne sera qu'après que celle-ci se sera complétement convertie en sel de Glauber que le carbonate de soude commencera à se décomposer. Dans ce moment, on peut observer attentivement le papier de curcuma qui, aussitôt que les dernières traces de soude caustique sont combinées, se colore en rouge cramoisi. On peut alors lire sur la burette le nombre des centimètres cubes d'acide sulfurique qui ont été dépensés pour cette combinaison, et on en déduira par le calcul la proportion de la soude caustique.

Si, après qu'on a dosé cette soude caustique dans la solution, on veut également doser le carbonate de soude, il suffit d'ajouter de la teinture de tournesol et de titrer comme on le pratique ordinairement.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Le Soleil; par le Père A. Secchi (S. J.), directeur de l'Observatoire du Collége romain correspondant de l'Institut de France. — Deuxième édition, revue et augmentée. — T. II premier fascicule. — Paris, 1876. — Gauthier-Villars.

Personne n'était mieux placé que le directeur de l'observatoire du Collége romain pour nous décrire ce soleil qu'il examine jour par jour depuis tantôt dix ans. La première édition de son ouvrage avait paru en 1870; elle n'avait pas tardé à être épuisée. Mais dans l'intervalle l'étude du soleil avait fait de tels progrès, elle avait provoqué tant de travaux divers, qu'il a fallu, en préparant cette seconde édition, augmenter le format et doubler le nombre des pages. Le premier volume seul renferme déjà plus de matières que n'en contenait d'abord l'ouvrage entier. Pour ne pas trop retarder l'apparition du second volume, on s'est décidé à en faire brocher un premier fascicule.

La physique solaire forme à elle seule une nouvelle branche de l'astronomie, branche très-jeune cependant et tard venue. Chose curieuse, l'astre qui de tous nous intéresse le plus, qui s'impose à notre attention par l'action prépondérante qu'il exerce sur la vie terrestre, a été fort longtemps négligé par les astronomes. L'abondante moisson de découvertes qui est restée réservée à la science contemporaine, prouve bien que les observateurs du siècle dernier n'ont pas tiré de leurs grands et beaux instruments pour l'étude du soleil tout le profit qu'ils auraient pu en tirer. Il est vrai que la photographie et l'analyse spectrale sont devenues de puissantes auxiliaires de l'astronomie, à laquelle le spectroscope surtout a permis de résoudre des problèmes que naguère elle ne songeait pas même à se poser. Et il faut dire ici que le R. P. Secchi a lui-même apporté aux méthodes d'observation les perfectionnements les plus importants, qui sont décrits en détail dans son ouvrage.

Le phénomène le plus remarquable de la surface solaire, celui qui frappe tout d'abord l'observateur le moins attentif, ce sont les taches sombres dont elle est parsemée. Ces taches sont formées d'un noyau noir, entouré d'une pénombre et accompagné de bourrelets très-brillants qu'on appelle *facules*.

Bien des hypothèses ont été émises sur la nature des taches solaires; l'étude minutieuse qu'en a faite le P. Secchi l'a conduit aux conclusions suivantes, que l'on peut regarder comme définitives.

Les taches sont des phénomènes d'éruption. Elles résultent de bouleversements qui s'accomplissent dans la masse solaire et qui entraînent de grandes différences de niveau, des soulèvements et des dépressions qui forment dans la photosphère ou enveloppe lumineuse proprement dite des cavités plus ou moins régulières, environnées d'un bourrelet vif et saillant. La profondeur de ces cavités ne dépasse guère 6,000 kilomètres; en général elle est même beaucoup moindre. Ces cavités ne sont point vides : ce sont des sortes de cratères remplis de vapeurs sombres qui s'enfoncent plus ou moins dans la matière lumineuse et arrêtent, par leur pouvoir absorbant, les rayons émis par les couches inférieures.

On croyait autrefois, avec Wilson, que la profondeur des taches mesurait l'épaisseur de la couche lumineuse, en dessous de laquelle on plaçait un noyau solide et obscur, en assimilant le soleil à notre globe terrestre avec son atmosphère gazeuse : dans cette hypothèse, les taches étaient des ouvertures à travers lesquelles apparaissait le noyau central; mais il suffit de songer à la température excessive qui règne nécessairement dans l'enveloppe lumineuse pour comprendre que dans une pareille fournaise aucune matière ne pourrait rester longtemps à l'état solide. Il faut donc renoncer à cette hypothèse d'un noyau central, et alors toutes les apparences que présentent les taches s'expliquent très-simplement par l'interposition de nuages vaporeux entre la photosphère et l'observateur; la couche lumineuse peut s'étendre au-dessous des taches à des profondeurs inconnues. Mais d'où viennent ces nuages qui *font tache* sur le fond lumineux de la photosphère?

La constitution physique de la masse solaire et la véritable nature des mouvements incessants dont elle est le siége n'ont été bien comprises que depuis qu'on a trouvé dans la méthode spectroscopique le moyen de distinguer les divers courants qui se croisent et s'entremêlent, de discerner les jets d'hydrogène et les vapeurs métalliques incandescentes, et d'observer en temps ordinaire les protubérances roses qu'autrefois on ne pouvait étudier qu'à la faveur d'une éclipse totale, pendant les rares instants où la lumière trop vive du disque radieux se trouvait interceptée. Le P. Secchi est parvenu ainsi à constater les relations les plus étroites entre les taches et les protubérances qui s'observent le long du bord solaire.

Si l'on considère, en effet, les résultats d'une série de rotations, on s'aperçoit qu'en somme

les taches, les facules les plus brillantes et les protubérances éruptives (celles qui renferment des vapeurs métalliques), se montrent de préférence dans les mêmes régions du disque solaire, c'est-à-dire dans les deux zones voisines de l'équateur qui sont comprises entre les parallèles de 10 degrés et de 30 degrés de latitude, et que les maxima de ces phénomènes ont lieu sensiblement *aux mêmes époques*. Lorsqu'on se borne à comparer les observations individuelles des taches et des protubérances, cette coïncidence se trouve souvent en défaut; mais il doit en être ainsi, car les protubérances ne peuvent être vues que sur le bord, tandis que les taches et les facules s'observent dans le champ du disque. Au contraire, le parallélisme des trois ordres de phénomènes devient manifeste dès que l'on prend les résultats en bloc, et qu'on rapproche entre elles les courbes qui en sont l'expression. Au surplus, chaque fois qu'une protubérance considérable surgit au bord oriental, on est presque sûr de voir poindre le lendemain une tache au même endroit.

Il est donc hors de doute que les taches et les protubérances sont deux phénomènes corrélatifs, et que les taches sont un effet secondaire des éruptions qui nous sont révélées par les protubérances. Toutefois il y a lieu de constater que les protubérances ne ressemblent pas toujours à de véritables éruptions; souvent ce sont simplement des jets d'hydrogène incandescent qui sortent de la photosphère comme les flammes d'un feu de forge. Ces flammes d'hydrogène ne peuvent fournir les vapeurs absorbantes qui produisent les taches. Le P. Secchi croit donc nécessaire de distinguer entre les protubérances *éruptives*, caractérisées par la présence des vapeurs métalliques, et les protubérances hydrogénées, où ces vapeurs ne se manifestent pas; mais il ajoute que des traces des raies métalliques se découvrent presque toujours à la base des jets d'hydrogène. La différence entre les deux espèces de protubérances n'est donc pas bien tranchée. Souvent les raies métalliques des protubérances empiètent sur le disque solaire et se prolongent jusqu'au noyau d'une tache voisine du bord : c'est une preuve irréfutable que l'éruption de vapeurs métalliques a son origine près du noyau de la tache. D'après les observations personnelles du père Secchi, les jets d'hydrogène pur s'élèvent généralement au-dessus des facules, et les éruptions métalliques sur les parties sombres des taches. Au-delà des parallèles de 40 degrés, on ne rencontre plus guère ni taches ni éruptions proprement dites.

Les éruptions sont probablement des crises violentes provoquées par des combinaisons chimiques qui s'opèrent à une certaine profondeur au-dessous de la surface du soleil. Les produits refroidis de ces éruptions se réunissent en nuages épais, semblables aux fumerolles des solfatares, et font tache sur le fond lumineux. (Les bouffées d'hydrogène qui sortent de ces foyers d'éruption ne produisent pas le même effet, car on voit souvent à de vastes protubérances hydrogénées succéder des taches très-petites.) Les nuages formés par les vapeurs condensées s'abaissent ensuite, s'enfoncent lentement, en vertu de leur poids, dans la couche lumineuse; mais ces masses sombres ne tardent pas à être envahies par la matière photosphérique ambiante. De toutes parts, des langues de feu pénètrent dans l'intérieur de la tache, et souvent se rejoignent de manière à former des ponts qui, en s'élargissant, produisent la segmentation de la tache.

Ces filets de matière lumineuse, qui donnent à la pénombre sa structure rayonnée, s'engouffrent dans la matière obscure pour s'y dissoudre ou pour y perdre leur éclat en se refroidissant. La tache prend alors une forme arrondie assez régulière; elle est parvenue à la période de calme et d'épuisement qui succède à cette effervescence, à ces mouvements tumultueux et désordonnés qui caractérisent la première phase des taches en voie de formation. Au-dessus du noyau sombre, il n'existe que des émanations paisibles, des flammes courtes et peu lumineuses, où le spectroscope ne fait plus reconnaître les raies des métaux. Peu à peu la tache diminue et disparaît complétement.

Cette théorie rend compte de toutes les apparences signalées par les observateurs. C'est avec raison que le père Secchi repousse l'explication d'après laquelle les taches seraient des tourbillons. « Pour quiconque a l'habitude d'observer ces phénomènes, dit le célèbre astronome romain, les mouvements tourbillonnaires sont une fiction dépourvue de toute réalité. » Sur quelques centaines de taches qu'on observe dans le cours d'une année, sept ou huit seulement présentent la structure spiriforme : ce sont là de purs accidents qui ne sauraient servir de base

à une théorie. Le plus souvent cette structure disparaît d'ailleurs au bout d'un jour ou deux, quelquefois même le mouvement tournant, après s'être graduellement ralenti, reprend, mais en sens contraire. Ce n'est donc nullement une propriété essentielle des taches.

La constitution physique du soleil, d'après le P. Secchi, peut se résumer comme il suit. Le soleil est formé d'une masse fluide incandescente, bornée par une photosphère fortement lumineuse, au-dessus de laquelle il y a encore une atmosphère moins dense. La photosphère se compose soit d'un brouillard incandescent, soit de gaz devenus lumineux par l'effet d'une haute température et d'une forte pression (comme dans les expériences de M. Cailletet). Immédiatement au-dessus on rencontre une couche très-mince de vapeurs métalliques mélangées d'hydrogène : c'est ce qu'on appelle la *chromosphère*; elle n'a guère que 10 ou 15 secondes d'épaisseur. Au-delà de la chromosphère, il y a une vaste enveloppe composée d'hydrogène et de deux substances inconnues qui produisent la raie jaune D_3 et la raie 1474 : on a donné provisoirement à l'une de ces substances le nom de *hélium*. Pendant les éclipses totales de soleil, cette enveloppe devient visible, et donne lieu au phénomène de la *couronne*. Les éruptions lancent parfois des jets de matière incandescente à des hauteurs égales au quart du diamètre solaire (340,000 kilomètres), et pendant les éclipses on aperçoit des protubérances dont la hauteur est égale au demi-diamètre du soleil. La vitesse prodigieuse avec laquelle s'élèvent les jets a fait penser que l'hydrogène pouvait très-bien quitter le soleil et s'écouler dans les espaces planétaires.

Bien des points sans doute restent encore obscurs dans la théorie des phénomènes dont la surface du soleil est le siége; mais il est permis d'espérer que la lumière se fera peu à peu grâce au concours des nombreux observateurs qui ont fait leur spécialité de cette branche de l'astronomie. En Italie, c'est la *Société des spectroscopistes* qui se distribue aujourd'hui la besogne, dont le père Secchi n'est plus seul à porter le poids. En Angleterre, en Amérique, en Russie, en Allemagne, des observatoires spéciaux sont consacrés à ce genre de travaux; peut-être aurons-nous bientôt à notre tour un observatoire pour l'étude du soleil. Tant d'efforts ne pourront manquer de conduire à de grands résultats. En attendant, l'ouvrage du père, Secchi est le résumé le plus complet et le plus exact de tout ce que nous savons aujourd'hui des phénomènes solaires, et les magnifiqnes planches en couleur dont il est accompagné en rehaussent singulièrement l'intérêt. C'est une publication qui fait le plus grand honneur à M. Gauthier-Villars, et une des plus belles que cet éditeur ait encore entreprises. R. R.

Association française pour l'avancement des sciences.

Le Congrès tenu chaque année par l'Association française s'est réuni à Clermont-Ferrand le 18 août dernier, sous la présidence de M. Dumas, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences.

Cette session comprend des séances de section dans lesquelles sont traitées et discutées les questions d'actualité dans toutes les branches des sciences; des séances générales où sont exposées principalement les questions locales se rapportant à la description scientifique de l'intéressante région dont Clermont est le centre, et à l'industrie de cette contrée; des conférences publiques, dont l'une sur les nouvelles couleurs, faite par M. Wurtz, professeur de chimie à la Faculté des sciences et à la Faculté de médecine de Paris; des excursions scientifiques à Issoire, Thiers, Vichy et Volvic; des visites aux principaux établissements industriels de Clermont et des environs.

Pendant la durée du Congrès a eu lieu l'inauguration de l'Observatoire météorologique du Puy-de-Dôme, qui a réuni tous les membres du Congrès sur cette montagne déjà célèbre dans l'histoire des sciences. Enfin, à l'issue de la session, des excursions finales ont eu lieu dans le Cantal, au Puy et au Mont-Dore.

On sait que l'Association française publie chaque année un volume de ses travaux; celui du Congrès de l'année dernière, qui a eu lieu à Nantes, vient de paraître; c'est un magnifique volume de 1,410 pages avec 19 planches, la plupart doubles. — Nous reviendrons sur ce volume et en détacherons comme d'habitude quelques articles. Dr Q.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

68189 PARIS. — Typographie de Vve RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

418e Livraison. OCTOBRE Année 1876

SOMMAIRE

Pages.

Revue de physique et d'astronomie; par M. R. Radau..... 979

La force chimique de la lumière. — Analyse spectrale. — La théorie des raies spectrales. — Une tache solaire..... 979

Quelques observations au sujet du dernier ouvrage de M. Pasteur, sur la Fermentation et la Fabrication de la bière; par M. Charles Blondeau..... 993

Étude historique et chimique pour servir à l'histoire de la fabrication du rouge turc ou d'Andrinople (suite et fin); par M. T. Chateau..... 1012

Les derniers progrès de l'industrie chimique (suite des *Rapports d'Hofmann*)..... 1025

Carbone. — Graphite; par M. Rud. Biedermann. — La cryolithe du Groënland et l'industrie dont elle est l'objet; par M. Alfred Benzon..... 1025

Fabrication de l'outremer; M. C. Furstenau..... 1039

L'acide salicylique et ses applications à la médecine, à l'industrie et à l'économie domestique; par M. le docteur Fred. von Heyden... 1041

Sur les combinaisons appartenant à la série du coniféryle et de la vanilline, par M. Ferd. Tiemann..... 1059

Sur certains dérivés de l'acide diméthylprotocatéchique et de l'acide vanillique; par MM. Ferd. Tiemann et Kaeta Oukimori Matsmoto..... 1069

Académie des sciences..... 1075

SÉANCE DU 14 AOUT. — Sur la glycémie (suite); par M. C. Bernard. — Sur un silicate alumineux hydraté, déposé dans une source thermale; par M. Daubrée; — Résultats obtenus dans le traitement par les sulfo-carbonates des vignes phylloxérées; par M. Marès. — Emploi d'un *pal distributeur* pour amener les sulfo-carbonates sur les racines des vignes phylloxérées; par M. Gueyrand. — Traitement des vignes phylloxérées à Aimargues (Gard); emploi d'un projecteur souterrain; par M. J. Rousselier. — Sur la destruction du Phylloxera au moyen de la décortication des ceps de vignes, par M. Sabaté. — MM. Polli et Pietra-Santa adressent divers documents sur l'emploi des sulfites en médecine. — Notre sirop d'hyposulfite de soude datant de trente ans. — Brochure sur l'origine du pétrole. — Influence des vibrations sonores sur le radiomètre; par M. J. Jeannet. — Examen des minéraux

Pages

du Chili; par M. Domeyko. — Des altérations de l'urine dans l'athrepsie des nouveau-nés; par MM. J. Parrot et Albert Robin. — Bolide observé à Saint-Germain; par M. Ferrières..... 1075

Séance du 21 aout. — MM. Le Verrier, Chasles, Berthelot. — Résultats obtenus par le traitement des vignes phylloxérées au moyen des sulfo-carbonates et du pal distributeur. — Les satisfaits. — Sur l'invasion des Phylloxeras ailés, à Mancey; par M. J. Lichtenstein. — M. Tellier, son *Frigorifique* et sa messe. — Sur la fermentation de l'urine; par le docteur Bastian. — La génération spontanée ne tenant plus qu'à un fil..... 1079

Séance du 28 aout. — M. Chasles. — Trop de chiffres. — Lettre de M. Wolf ou une tache ronde sur le Soleil. — Sur la fermentation alcoolique et acétique des fruits et des feuilles de quelques plantes; par M. S. de Luca, etc., etc..... 1080

Séance du 4 septembre. — Recherches sur la disparition de l'ammoniaque contenue dans les eaux; par M. A. Houzeau. — Observation de vignes américaines attaquées par le Phylloxera; par M. Schnetzler. — Sur l'invention du briquet pneumatique; par M. G. Govi, etc., etc..... 1081

Séance du 11 septembre. — Sur les planètes intra-mercurielles; par M. Le Verrier, à propos de la dernière communication de M. R. Wolf. — Sur la trombe récente de Coïnces, dans le Loiret, par M. Faye. — Procédé pour reconnaître les vins artificiellement colorés; par M. L. Lamattina. — La brochure de M. Plateau, sur les phénomènes de la digestion. — Note dans laquelle M. W. Crookes réclame, comme les ayant faites depuis deux ou trois ans, la plupart des expériences que l'on exécute sur cet instrument, etc., etc..... 1082

Un procès au sujet du noir d'aniline en Amérique..... 1084

Brevet Grawitz sur le noir d'aniline..... 1085

Le soufre dans le gaz d'éclairage; par M. A. Vérigo..... 1086

Publications nouvelles..... 1087

Études sur les fibres végétales textiles; par M. Vétillart. — Histoire des plantes; par M. H. Baillon..... 1087

PUBLICATIONS NOUVELLES

Librairie Hachette et Comp., 79, boulevard Saint-Germain, à Paris.

Le Ciel; par M. Amédée Guillemin. Cette nouvelle édition, complétement refondue, se publie par livraisons. — L'ouvrage complet formera 55 livraisons à 50 centimes. Ce beau livre sera enrichi de 55 planches, dont 20 seront tirées en couleur, et de 300 gravures intercalées dans le texte.

Chaque livraison est de 16 pages d'impression. — 26 livraisons ont paru.

Librairie Georges Masson, place de l'École-de-Médecine, à Paris.

Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles;

Par M. A. Wurtz, membre de l'Institut.

Ouvrage accompagné de 5 planches gravées à l'échelle, comprenant 17 figures, et de 29 échantillons de soie, de laine et de coton teints et fabriqués spécialement pour cet ouvrage. — Un beau volume grand in-8°, de 192 pages. — Prix : 15 francs.

Librairie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris.

Éléments de géométrie projective; par Luigi Cremona, directeur de l'École d'application des ingénieurs à Rome, traduits avec la collaboration de l'auteur; par Ed. Dewulf. — Première partie. — 1 vol. in-8° de 272 pages.

REVUE DE PHYSIQUE ET D'ASTRONOMIE

Par M. R. Radau.

La force chimique de la lumière.

L'étude de l'intensité variable des effets chimiques que produit la lumière du soleil est d'une grande importance pour la physique du globe. En 1863, j'ai donné ici-même un résumé très-complet des *Recherches photochimiques* de MM. Bunsen et Roscoe (1), continuées plus tard par M. Roscoe seul (2), et j'y suis revenu dans un Mémoire sur l'*Importance climatologique de la lumière* (3). Une publication fort intéressante de M. Eugène Marchand, sur *la Force chimique contenue dans la lumière du soleil* (4), me fournit l'occasion d'entretenir de nouveau les lecteurs du *Moniteur scientifique* d'un sujet qui mérite au plus haut degré de fixer l'attention des chimistes et des physiciens.

On sait que les diverses parties du spectre visible, aussi bien que les rayons ultra-violets, produisent des actions chimiques qui varient beaucoup selon la nature des réactifs employés. Cependant on peut admettre que, pour un même réactif, l'effet obtenu est proportionnel à l'intensité de la lumière, et il s'ensuit qu'un réactif quelconque peut servir à apprécier les fluctuations de cette intensité d'une saison à l'autre et aux différentes heures de la journée.

Un physicien de New-York, M. John Draper, paraît être le premier qui ait sérieusement essayé de mesurer la force du soleil à l'aide d'un réactif chimique. Dès 1842, il a publié la description d'un instrument qu'il appelle *tithonomètre* et qui mesure l'intensité des radiations chimiques par la quantité d'acide chlorhydrique qui se produit lorsqu'on fait tomber les rayons actifs sur un mélange à volumes égaux de chlore et d'hydrogène. Mais l'application de ce procédé rencontre dans la pratique de grandes difficultés qui n'ont été vaincues que dix ans plus tard, quand MM. Bunsen et Roscoe ont commencé leurs travaux avec un appareil fondé sur le même principe. Ils ont publié quelques-uns de leurs résultats pour la première fois en 1857.

En 1857, M. Draper a fait connaître à son tour un autre procédé pour mesurer la force chimique de la lumière (5). Ce procédé repose sur la propriété que possède l'oxalate ferrique de se transformer en oxalate ferreux, jaune, insoluble, avec dégagement d'acide carbonique, lorsqu'on expose une dissolution acide de ce sel à l'action de la lumière. Pour empêcher le dépôt de l'oxalate jaune qui se sépare avec facilité en troublant la liqueur et ralentissant la réaction, M. Draper conseille d'ajouter du perchlorure de fer. On mesure l'intensité de la réaction photochimique soit en recueillant l'acide carbonique dégagé, soit en déterminant dans le liquide impressionné un précipité métallique ; si l'on y verse, par exemple, du perchlorure d'or, après l'insolation, l'or se précipite en proportions équivalentes au protosel de fer formé.

M. Draper a essayé de mesurer par ce moyen l'illumination chimique horaire et diurne d'un lieu du globe. Au fond d'un tube tourné vers le pôle, il place une boule remplie d'une solution titrée du sel de fer, et lorsqu'elle a été exposée pendant un temps donné, il détermine par une pesée la quantité d'or qu'elle peut réduire. Dans son Mémoire, le célèbre phy-

(1) *Moniteur scientifique*, année 1863, pages 281-292; 738; 889-909; 929-943.

(2) *Moniteur scientifique*, 1865, p. 353-354; année 1866, p. 870-880.

(3) *Moniteur scientifique*, 1867, p. 18-22; 80-84; 121-127; 273-285. Voir aussi années 1864, p. 34, et 1868, p. 138-141.

(4) *Étude sur la force chimique contenue dans la lumière du soleil, la mesure de sa puissance et la détermination des climats qu'elle caractérise*, par Eug. Marchand, pharmacien, membre correspondant de l'Académie de médecine, etc. (Ouvrage publié par la Société nationale havraise d'études diverses.). Paris, 1876. Gauthier-Villars.

(5) *Philosophical Magazine*, septembre 1857.

sicien américain insiste sur l'intérêt qu'offrirait l'observation régulière des variations horaires, diurnes et annuelles de l'*actinisme* ou de l'énergie chimique des rayons solaires. La somme de végétation est, dans chaque lieu, une fonction de la lumière que ce lieu reçoit du soleil; chaque plante, pour se développer complétement, a besoin d'une ration déterminée de lumière. L'agriculture retirerait certainement un grand profit d'observations longtemps continuées sur les variations de la force chimique du soleil. Malheureusement le procédé de M. Draper, s'il ne laisse rien à désirer au point de vue de la précision et de la sensibilité, est d'une exécution assez pénible et n'est guère passé dans la pratique.

M. Niepce de Saint-Victor a fait usage, dans le même dessein, d'une solution d'acide oxalique mélangée d'azotate d'urane. Il exposait à la lumière un petit flacon fermé par un bouchon dans lequel était engagé un tube droit, ouvert à ses deux extrémités, et plongeant jusqu'au fond du liquide; puis il notait le niveau du liquide dans le tube, sous la pression de l'acide carbonique produit. Ce procédé de mesure ne pouvait donner qu'une approximation grossière, mais il eût été facile de le modifier de manière à obtenir des indications plus précises.

Le photomètre dont MM. Bunsen et Roscoe ont fait usage, de 1853 à 1862, est fondé sur l'emploi d'un mélange à volumes égaux de chlore et d'hydrogène, qui se conserve indéfiniment dans l'obscurité, mais qui se transforme en acide chlorhydrique lorsqu'on l'expose à la lumière. J'ai longuement décrit les précautions employées par les deux habiles expérimentateurs pour éviter les explosions qu'entraîne une admission trop brusque de la lumière, et j'ai fait connaître en détail la manière dont les observations ont été réduites pour arriver à une évaluation exacte de la force relative et de la force absolue de la lumière. Le lecteur qui voudra bien se reporter à l'analyse de leurs Mémoires, publiée ici même en 1863, verra que, dans ce travail vraiment classique, rien n'avait été laissé au hasard.

Toutefois, le procédé fondé sur l'emploi du mélange gazeux serait trop délicat et trop compliqué pour les recherches courantes de la météorologie. MM. Bunsen et Roscoe ont donc cherché un photomètre plus simple. Celui auquel ils se sont arrêtés repose sur l'emploi du papier sensibilisé par le chlorure d'argent, qui noircit à la lumière. On apprécie l'intensité de la lumière par la vigueur de la teinte obtenue dans un temps donné, que l'on détermine par la comparaison avec une échelle de teintes types. Ce procédé, très-simple et très-expéditif, a été employé avec succès par M. Roscoe et par quelques autres physiciens pour des recherches sur le climat chimique de plusieurs régions du globe.

Parmi les résultats les plus intéressants de ces recherches, nous citerons les variations brusques que l'on constate dans l'activité chimique de l'atmosphère, sans que la clarté du jour paraisse altérée, et qui ne peuvent s'expliquer que par l'interposition de vapeurs invisibles. On a constaté aussi que la présence des nuages qui envahissent le ciel affaiblit cette activité, comme on devait s'y attendre; mais, chose curieuse, certains nuages blancs l'*accroissent*, au contraire, d'une manière très-marquée. Il est à noter qu'un effet semblable a été observé à Montsouris avec les « actinomètres » formés de deux thermomètres conjugués, à boule noire et à boule blanche. Ainsi, le 1er mai 1874, l'actinomètre marquait, à midi, 95°.8, au lieu de 85°.3, degré moyen calculé pour un ciel pur et sans nuages. L'air était transparent, mais le ciel était à moitié couvert de cumulus qui renvoyaient à l'Observatoire 12 pour 100 de rayons interceptés par eux au détriment des lieux qu'ils couvraient de leur ombre (1).

M. Léon Vidal et M. Malval ont imaginé aussi, le premier en 1862, le second en 1863, des actinomètres fondés sur l'appréciation de la teinte que le chlorure d'argent revêt sous l'influence de la lumière diffuse (2). Ces deux appareils, qui ne comportent pas une grande précision, sont essentiellement destinés à déterminer le temps de pose qui correspond à l'intensité lumineuse du jour.

M. Roussin, en 1863, a proposé de mesurer l'activité chimique de la lumière à l'aide du ni-

(1) *Annuaire météorologique et agricole de l'Observatoire de Montsouris* pour l'an 1876, p. 46. Paris, Gauthier-Villars.

(2) *Bulletin de la Société de photographie de Paris*, 1863, nos 8 et 9.

tro-prussiate de soude, mélangé en dissolution avec du perchlorure de fer. La liqueur ainsi préparée est très-stable tant qu'on la conserve dans l'obscurité, même à la température de 100 degrés; mais aussitôt qu'elle est exposée à la lumière, il se forme du bleu de Prusse (1).

M. Edmond Becquerel, à son tour, a essayé d'appliquer à la mesure de la force chimique de la lumière une réaction déjà étudiée par Planche, pharmacien à Paris, qui s'en était occupé en 1815. Planche avait trouvé qu'un liquide formé d'un mélange à volumes égaux d'une dissolution saturée de sublimé corrosif et d'une dissolution saturée d'oxalate d'ammoniaque se troublait lorsqu'il était exposé à la lumière, et donnait lieu à un dégagement d'acide carbonique et à un précipité blanc de protochlorure de mercure. M. E. Becquerel a modifié la composition du réactif : il conseille d'employer pour 100 grammes d'eau $6^{gr}.5$ de bichlorure de mercure et $12^{gr}.5$ d'acide oxalique, et il affirme que la réaction s'opère sans dégagement de gaz.

D'après M. Marchand, ces proportions constituent une dépense inutile d'acide oxalique; on obtient même un meilleur résultat en se contentant de $1^{gr}.575$ d'acide oxalique pour $6^{gr}.5$ de bichlorure de mercure (le précipité est plus abondant); enfin, le dégagement d'acide carbonique a toujours lieu, et en quantités à peu près égales à celles indiquées par la théorie. Malheureusement, la réaction se ralentit bientôt, et il en résulte que la quantité de précipité obtenue ne peut servir de mesure à l'intensité de la lumière.

Voici, en effet, les résultats de deux séries d'expériences instituées par M. Marchand, le 31 mai 1874, avec douze vases cylindriques de porcelaine, fermés chacun par une lame de verre recouverte d'une épaisse couche de vernis noir, sauf sur un espace circulaire, au centre, et remplis de réactif sensible. L'expérience, commencée à 8 heures du matin, sur huit de ces vases, a été prolongée de telle façon que le premier a subi l'action de la lumière jusqu'à 9 heures, le second jusqu'à 10 heures, le troisième jusqu'à 11 heures, et ainsi de suite jusqu'à 4 heures. Les quatre autres vases ont été exposés chacun pendant une heure seulement : le premier de 10 heures à 11 heures, le second de 11 heures à midi, et ainsi de suite.

Durée de l'exposition.	Précipité.	Différence.	Durée de l'exposition.	Précipité.
De 8 heures à 9 heures.	$0^{gr}.460$	.....	De 8 heures à 9 heures.	$0^{gr}.460$
— à 10 —	$0^{gr}.614$	0.154	.....	.....
— à 11 —	$0^{gr}.727$	0.113	De 10 heures à 11 heures.	$0^{gr}.566$
— à midi.	$0^{gr}.899$	0.172	De 11 heures à midi....	$0^{gr}.763$
— à 1 heure...	$1^{gr}.075$	0.176	.....	.....
— à 2 heures..	$1^{gr}.186$	0.111	De 1 heure à 2 heures...	$0^{gr}.723$
— à 3 —	$1^{gr}.269$	0.083	.....	.....
— à 4 —	$1^{gr}.330$	0.061	De 3 heures à 4 heures.	$0^{gr}.534$
	Moyenne.	0.124	Moyenne.	$0^{gr}.609$

Ainsi, le réactif frais a donné, dans la deuxième série, en moyenne, $0^{gr}.609$ de précipité, tandis que, dans la première série, le réactif déjà impressionné ne fournit plus qu'une moyenne de $0^{gr}.124$ par heure. La réaction est donc très-vive au début et se ralentit ensuite progressivement. Un résultat tout à fait analogue a été obtenu en recueillant de demi-heure en demi-heure l'acide carbonique dégagé par le même liquide. Au début, on avait chaque fois de 25 à 28 centimètres cubes de gaz; puis, vers midi, 12 centimètres cubes; enfin, vers 4 heures, 1 ou 2 centimètres cubes seulement, après une demi-heure d'exposition. Après dix jours d'exposition, le réactif n'avait dégagé que 344 centimètres cubes de gaz carbonique, tandis que, dès le premier jour, il avait fourni les deux tiers de cette quantité (234 centimètres cubes), et la somme totale du protochlorure de mercure formé s'est élevée à $3^{gr}.682$, tandis que le réactif, s'il s'était transformé complétement, aurait dû en donner $7^{gr}.909$.

Le réactif en question est donc impropre à l'usage pour lequel il a été proposé, — à moins qu'on ne parvienne à régulariser la réaction par l'emploi de certaines précautions destinées à éliminer l'action exagérée qui se produit au début.

M. E. Becquerel a encore tenté d'apprécier l'intensité des radiations chimiques par les cou-

(1) *Répertoire de chimie appliquée*, 1863.

rants électriques qui se développent sous leur influence, dans un appareil qu'il appelle *actinomètre électro-chimique*. L'instrument se compose de deux lames d'argent, chargées d'une mince couche de sous-chlorure d'argent violet, qui plongent dans une cuve remplie d'eau acidulée et communiquent avec les fils d'un galvanomètre. Ces plaques étant exposées à l'action de la lumière, l'aiguille du galvanomètre accuse la production d'un courant plus ou moins énergique. Toutefois, ce procédé ne peut fournir que des indications relatives, il ne peut rien nous apprendre sur la force absolue des radiations.

Parlons maintenant de la méthode d'observation propre à M. E. Marchand, et qui a été appliquée par cet habile expérimentateur à des recherches sur le climat chimique de Fécamp, continuées avec une rare persévérance pendant quatre ans. Cette méthode, pour laquelle l'auteur propose le nom passablement barbare de *photantitupimétrie* (mesure de la réaction produite par la lumière), a été présentée par lui à l'Académie des sciences au commencement de l'année 1873. Après avoir vainement attendu un rapport, après avoir même essuyé une attaque de M. E. Becquerel dans les *Annales de chimie et de physique*, le savant pharmacien de Fécamp s'est décidé à livrer son travail à la publicité, en y accentuant ses critiques des recherches analogues de M. E. Becquerel.

Le procédé de M. Marchand est d'un emploi facile et permet à chaque instant d'obtenir à vue l'effet produit sur le réactif. C'est une modification du second procédé de Draper, fondé sur la réduction du peroxalate de fer. M. Marchand emploie simplement *une dissolution aqueuse d'acide oxalique et de perchlorure de fer*, où ces deux réactifs doivent se trouver à chaque instant dans le rapport de 1 équivalent de l'un pour 1 équivalent de l'autre. Dans ces conditions, tous les produits non gazeux de la réaction restent en dissolution, car la formation de l'oxalate ferreux jaune n'a plus lieu; on n'obtient que des produits solubles ou gazeux. En tout cas, un excès de sel ferrique offrirait moins d'inconvénients qu'un excès de sel oxalique, qui déterminerait un dépôt de sel jaune.

Ce mélange ne s'altère pas tant qu'on le conserve dans l'obscurité; on peut même le porter impunément à l'ébullition; mais, une fois qu'il a été exposé au soleil, on risquerait de provoquer une violente explosion, si on le chauffait. Ce liquide supporte un froid de — 8 degrés sans se congeler.

L'appareil de M. Marchand se compose d'un flacon plat en verre blanc pouvant contenir 90 ou 100 grammes d'eau, et recouvert d'une épaisse couche de vernis noir; seulement, à peu de distance du fond, on a laissé sur l'une de ses larges faces une ouverture circulaire dans le vernis, par où pénètre la lumière qui doit agir sur le liquide sensible. Voici la formule de la liqueur acide, telle que l'emploie M. Marchand :

Acide oxalique cristallisé du commerce, contenant 96.5 d'acide pur pour 100.....	50 grammes.
Eau distillée, saturée d'acide carbonique; quantité suffisante pour compléter le volume de.....	1 litre.

Le perchlorure de fer doit être préparé avec soin, en faisant agir jusqu'à refus le chlore sur une dissolution neutre de protochlorure de fer, en chassant par un courant d'air le chlore employé en excès, et en amenant la dissolution, sans la chauffer, à la densité 1,200, correspondant à 24° Baumé. Arrivé à ce degré de concentration, le liquide doit être saturé d'acide carbonique. On introduit dans le flacon-laboratoire :

Perchlorure de fer liquide à 24° Baumé, saturé d'acide carbonique.	10 centimètres cubes.
Solution normale d'acide oxalique, saturée d'acide carbonique.....	20 —
Eau gazeuse (solution saturée d'acide carbonique) ou bien liquide plus ou moins épuisé d'une opération précédente.....	Quantité suffisante pour remplir le flacon.

M. Marchand s'est arrêté à ces proportions, parce qu'avec les liqueurs formées de 1 volume de chlorure ferrique et de 2 volumes de solution acide, sans addition d'eau, l'action est d'abord très-vive, puis décroît rapidement; la marche de la réaction ne devient bien régulière que lorsque les deux tiers environ du sel ferrique sont réduits à l'état de protosel, c'est-à-dire lorsque la liqueur est ramenée à la composition qui a été adoptée par l'auteur. — (Il

est probable qu'une précaution analogue suffirait pour rendre pratique l'emploi du réactif de M. E. Becquerel.)

Le flacon, rempli de liquide sensible, est fermé par un bouchon que traverse un tube recourbé dont l'extrémité s'applique contre la face supérieure du flacon couché à plat sur un support. Ce tube, qui est peint en noir, sert à conduire l'acide carbonique sous une cloche graduée, étroite, munie d'un robinet, remplie de glycérine sirupeuse à 28 ou 30° Baumé, et plongeant dans une cuve hydropneumatique remplie du même liquide.

Dès que l'ouverture circulaire de la face supérieure du flacon est exposée à la lumière du zénith, le perchlorure de fer se réduit à l'état de protochlorure, de l'acide chlorhydrique devient libre, et l'acide oxalique se transforme en acide carbonique gazeux qui se dégage et passe dans la cloche graduée, tandis que le liquide se décolore. La réaction marche d'une façon régulière tant qu'il ne s'est pas dégagé plus de 260 centimètres cubes de gaz (les 20 centimètres cubes de liqueur acide peuvent donner jusqu'à 340 centimètres cubes d'acide carbonique); après cela, la réaction se ralentit et cesse d'être proportionnelle à la force de la lumière.

Le gaz, en passant dans la cloche, déplace la glycérine, qui se répand dans la cuve et s'écoule par un petit tube de dégagement, en laissant le niveau du liquide extérieur constant. L'échelle de la cloche permet de lire à chaque instant la quantité de gaz dégagé. Quand l'observation est achevée, on ouvre le robinet au sommet de la cloche et on plonge celle-ci dans le réservoir cylindrique placé au-dessous de la cuve, de manière à la remplir de nouveau de glycérine, puis on ferme le robinet et on la remet en place. En même temps, on retire du flacon 30 centimètres cubes de liqueur épuisée, que l'on remplace par 30 centimètres cubes du mélange concentré.

Le liquide doit rester saturé d'acide carbonique pour empêcher l'absorption du gaz qui se dégage sous l'influence de la lumière. Les variations de la température modifient d'ailleurs sans cesse la solubilité du gaz, et il en résulte des oscillations qui constituent une cause d'erreur difficile à éliminer. Toutefois elles se compensent dans les moyennes.

La substitution de la glycérine au mercure dans la cuve est une idée heureuse, car la glycérine est bien moins coûteuse et plus légère que le mercure; en outre, elle ne dissout que des quantités imperceptibles de gaz carbonique.

M. Marchand a installé son appareil à 6 mètres au-dessus du sol, dans une situation qui commande un horizon suffisamment libre. Pour la lumière diffuse seulement, les moyennes sont un peu trop faibles à cause des objets qui masquent une partie de l'horizon.

Afin de connaître la sensibilité de son réactif pour les diverses couleurs du spectre, M. Marchand a exposé vingt petits tubes le long d'un spectre fourni par un prisme de flint. Voici quelques-uns des résultats obtenus :

Tube n° 1.	Rayon rouge.....	3
— 4.	— orangé.....	6
— 5.	— jaune.....	43
— 6.	— vert.....	134
— 7.	— bleu.....	278
— 8.	— bleu.....	338
— 9.	— indigo.....	370
— 10.	— violet.....	214
— 11.	— violet.....	76
— 12.	— violet.....	31
— 14.	— ultra-violet.	9
— 17.	— ultra-violet.	5
— 20.	— ultra-violet.	1

On voit que le maximum d'effet correspond aux rayons de couleur indigo; il tombe entre les raies F et G. Dans les expériences analogues de MM. Bunsen et Roscoe, le maximum était plus rapproché de l'extrémité violette du spectre.

Les observations quotidiennes ont commencé à Fécamp le 1er décembre 1868 et ont été continuées jusqu'au 31 décembre 1872. M. Marchand a toujours mesuré la quantité d'acide

carbonique dégagé dans le cours de la journée (depuis le lever jusqu'au coucher du soleil); ses tableaux donnent cette quantité en centimètres cubes d'acide carbonique obtenu par centimètre carré de surface active. Les moyennes prises de dix jours en dix jours ont été ensuite comparées aux chiffres théoriques, obtenus en multipliant les maxima normaux (qui correspondent à un ciel parfaitement serein) par la fraction qui exprime la sérénité relative du ciel pour les mêmes périodes (1). On a ainsi, par exemple :

1869.	Maximum normal.	Sérénité relative.	Effet calculé.	Effet observé.
Du 1er au 10 janvier.	5.63	0.25	1.41	0.72
— 11 au 20 —	6.32	0.26	1.64	0.71
— 21 au 31 —	7.78	0.48	3.71	2.08
— 1er au 10 juin...	42.02	0.61	25.55	20.84
— 11 au 20 —	42.89	0.41	17.67	20.96
— 21 au 30 — ...	43.00	0.42	18.23	22.71

Une atmosphère parfaitement transparente est assez rare aux bords de la Manche; c'est à peine si on peut l'observer dix fois dans le courant d'une année. D'ailleurs, le maximum d'effet ne coïncide pas toujours avec cette beauté du ciel. Cela tient évidemment à la présence de vapeurs absorbantes ou de poussières invisibles. La diffusion des fumées qui s'échappent des cheminées paraît jouer un rôle important dans l'affaiblissement de l'action chimique de la lumière. Par contre, la présence de certains nuages blancs (*cirrus* ou *cumulus*) favorise souvent le développement de la réaction photochimique, comme l'avaient déjà remarqué MM. Bunsen et Roscoe.

En somme, l'action chimique du soleil varie beaucoup d'une année à l'autre, comme on devait s'y attendre et comme le montrent les chiffres suivants, que nous extrayons des tableaux de M. Marchand :

		MAXIMUM NORMAL	EFFET OBSERVÉ			
			1869	1870	1871	1872
Janvier.	1re décade.....	5.63	0.72	1.98	1.90	2.15
	2e —	6.32	0.71	1.77	2.09	1.80
	3e —	7.78	2 08	3.34	1.12	2.37
Avril....	1re décade.....	25.55	3.53	14.66	14.87	10.63
	2e —	28.91	5.30	22.95	12.59	19.42
	3e —	32.20	14.65	19.41	15.12	16.02
Juin.....	3e décade.....	43.00	22.71	28.05	17.53	25.29
Juillet..	1re décade.....	42.34	17.61	20.08	23.83	22.84
	2e —	40.58	25.69	18.89	19.87	24.01
	3e —	38.85	20.78	19.29	21.32	22.84
Octobre.	1re décade.....	16.79	11.51	12.24	6.94	10.93
	2e —	14.05	5.22	7.35	7.60	5.61
	3e —	11.63	2.65	4.06	4.33	5.01

La grande variabilité de la sérénité du ciel explique les inégalités que l'on remarque dans ces résultats; elle explique aussi les écarts entre les effets observés et les effets théoriques calculés d'après le degré de nébulosité moyen observé dans la même décade. Le degré de nébulosité est d'ailleurs très-difficile à apprécier d'une manière exacte, et bien que M. Marchand pratique depuis plus de vingt ans (1853) ce genre d'observations, les indications de

(1) M. Marchand notait la nébulosité du ciel sept fois par jour. En retranchant cette fraction de l'unité, il obtenait la sérénité relative.

cette nature ne sauraient prétendre à une précision qui permît de les mettre en balance avec les mesures directes de la force chimique réelle du soleil.

Pour donner une idée de la manière dont cette force varie dans le cours d'une journée, nous allons reproduire ici deux séries d'observations faites d'heure en heure, par deux journées exceptionnellement sereines.

Acide carbonique dégagé par heure et par centimètre carré de surface active.

	Le 22 juin 1870.	Le 24 septembre 1870.
De 6 heures à 7 heures du matin.	0cc.914	0cc.144
— 7 — à 8 —	1cc.532	0cc.816
— 8 — à 9 —	2cc.400	1cc.307
— 9 — à 10 —	3cc.116	1cc.937
— 10 — à 11 —	3cc.728	2cc.522
— 11 — à midi.....	3cc.970	2cc.953
— midi à 1 heure du soir.....	5cc.085	4cc.518
— 1 heure à 2 heures du soir....	4cc.892	3cc.984
— 2 heures à 3 heures du soir...	4cc.007	2cc.799
— 3 — à 4 — ...	3cc.116	1cc.737
— 4 — à 5 — ...	2cc.208	0cc.946
— 5 — à 6 — ...	1cc.403	0cc.304
Action totale du jour.....	37cc.896	23cc.967
Nébulosité moyenne.....	0.00	0.00
Baromètre à midi.....	765.4	766.3
Thermomètre au soleil, à midi.....	38°	30°.3

Le 22 juin, l'action totale du jour est supérieure à la somme des effets constatés depuis 6 heures du matin jusqu'à 6 heures du soir, parce que le soleil est resté plus de douze heures sur l'horizon. Les 38 centimètres cubes d'acide carbonique obtenus le 22 juin 1870 ne sont pas loin du maximum possible (43 centimètres cubes).

Il faut dire maintenant comment M. Marchand a déterminé ce qu'il appelle l'*effet normal* des rayons solaires. Mettant à profit, aussi souvent que cela lui a été possible, les jours où l'atmosphère était parfaitement limpide, il a étudié les variations progressives du pouvoir chimique, et il pense avoir constaté que les quotients obtenus, en divisant le pouvoir chimique par la hauteur du soleil, forment une progression arithmétique régulière. En évaluant le pouvoir chimique par le nombre de centimètres cubes d'acide carbonique dégagés sur un centimètre carré pendant une minute, et en prenant la hauteur du soleil exprimée en degrés, la raison de cette progression est 0.00000729, et son premier terme 0.0009157. Il s'ensuit que, si nous désignons par h la hauteur du soleil en degrés, le pouvoir chimique sera donné par la formule :

$$0.0009157\,h + 0.00000729\,h^2.$$

M. Marchand a calculé une table qui donne à vue le pouvoir chimique correspondant à chaque degré d'élévation du soleil, depuis 1 jusqu'à 90 degrés. On y trouve, par exemple :

Hauteur du soleil.	Force chimique.
10 degrés.	0.00989
20 —	0.02123
30 —	0.03403
40 —	0.04829
50 —	0.06401
60 —	0.08119
70 —	0.09982
80 —	0.11991
90 —	0.14148

C'est à l'aide de cette table que M. Marchand a d'abord calculé l'effet produit aux différentes heures de la journée, le 5, le 15 et le 25 de chaque mois, puis, en prenant la somme des ef-

fets horaires, l'effet total correspondant à la journée entière, quand l'atmosphère est parfaitement pure, ou ce qu'il appelle le maximum normal. Pour le 5 janvier, on trouve, par exemple (hauteur du soleil, à midi, 18 degrés) :

De 8 heures à 9 heures du matin.	0ᶜᶜ.231
— 9 — à 10 —	0ᶜᶜ.610
— 10 — à 11 —	0ᶜᶜ.905
— 11 — à midi	1ᶜᶜ.070
— midi à 1 heure du soir	1ᶜᶜ.072
— 1 heure à 2 heures du soir	0ᶜᶜ.906
— 2 heures à 3 heures du soir	0ᶜᶜ.613
— 3 — à 4 —	0ᶜᶜ.225
Total.	5ᶜᶜ.632

C'est ce chiffre qui a été donné plus haut comme maximum normal pour la 1re décade de janvier.

On peut maintenant se faire une idée assez juste du climat chimique de Fécamp (latitude 49°.40′) par les chiffres suivants :

Fécamp 1869-1872.

	SÉRÉNITÉ		ACTION CHIMIQUE DIURNE		
	MOYENNE DE VINGT ANS	MOYENNE DES QUATRE ANS	MAXIMA	EFFET POSSIBLE	EFFET OBSERVÉ
Janvier	0.33	0.29	6.3	1.81	1.84
Février	0.37	0.30	11.2	3.38	3.93
Mars	0.39	0.30	18.7	5.64	6.44
Avril	0.47	0.48	28.9	13.90	14.10
Mai	0.48	0.45	38.0	17.25	19.46
Juin	0.47	0.44	42.9	18.96	21.04
Juillet	0.49	0.44	40.6	17.85	21.41
Août	0.48	0.47	33.2	15.64	18.92
Septembre	0.46	0.42	23.0	9.54	13.65
Octobre	0.36	0.31	14.0	4.31	6.86
Novembre	0.33	0.25	7.8	1.97	2.89
Décembre	0.29	0.28	5.3	1.49	1.80
Année	0.41	0.37	22.5	9.31	11.03

La première colonne renferme les moyennes de vingt ans d'observations (1853-1872) sur la nébulosité du ciel, la seconde les moyennes des quatre années 1869-1872, lesquelles ont servi à calculer l'*effet possible*, consigné dans l'avant-dernière colonne (en multipliant les maxima normaux par la sérénité observée). L'*effet observé* surpasse un peu le chiffre théorique.

M. Marchand a mis en parallèle l'action chimique observée par lui à Fécamp avec celle qu'on aurait probablement observée à Orange (latitude 44°.8′), où M. de Gasparin a noté la nébulosité du ciel pendant dix ans. A Orange, la nébulosité est en moyenne égale à 0.11 ; la sérénité moyenne est donc 0.89. La moyenne annuelle normale, calculée d'après la hauteur du soleil, est 25.41 ; en la multipliant par 0.89, on trouve pour la moyenne annuelle probable 22.85 ; c'est le double du chiffre observé à Fécamp, et même un peu plus que la moyenne *normale* de Fécamp.

Les chiffres posés jusqu'ici représentent toujours l'action totale de la lumière du jou sur

une surface horizontale. Des expériences spéciales ont appris à M. Marchand que la part qui, dans l'effet produit, revient à la radiation directe du soleil est égale aux $^2/_3$ de l'effet total; en d'autres termes, que le rayonnement direct produit un effet double de celui de la lumière diffuse. Enfin, M. Marchand a essayé de mesurer l'effet des rayons solaires tombant toujours d'aplomb sur la surface active. Dans ce cas, l'effet s'exprime par la formule suivante :

$$0.001392\ h + 0.000002\ h^2.$$

Voici quelques nombres extraits de la table qui est fondée sur cette formule :

Hauteur du soleil.	Effet normal.	Rapport.
10 degrés.....	0.01412	1.42
30 —	0.04356	1.28
50 —	0.07460	1.17
70 —	0.10724	1.07
90 —	0.14148	1.00

Nous avons ajouté dans la dernière colonne le rapport de l'effet normal des rayons perpendiculaires à celui des rayons obliques. Mais il ne faut pas attacher trop d'importance à ces chiffres, qui reposent sur une généralisation assez hasardée de quelques données empiriques.

Dans le pays de Caux, la récolte du trèfle, opérée en juin, fournit, aux environs de Fécamp, 7336 kilogrammes d'herbe fanée par hectare, contenant 16 d'eau pour 100, plus 815 kilogrammes de fleurains restant sur le sol après l'enlèvement du foin; les racines qui restent dans le terrain peuvent être évaluées, dans leur état de dessiccation complète, à 1280 kilogrammes, où la matière organique entre pour 1145 kilogrammes. Les 8151 kilogrammes de fourrage contiennent 7300 kilogrammes de matière organique; en y ajoutant les 1145 kilogrammes des racines, on a un total de 8445 kilogrammes par hectare. Or, la matière organique des végétaux renferme les 44 centièmes de son poids de carbone; le champ de trèfle a donc fixé, au moment de la récolte, 3716 kilogrammes de carbone emprunté à l'acide carbonique de l'air.

La chaleur de formation (ou de décomposition) de l'acide carbonique étant égale à 8,080 calories par gramme, on trouve que la fixation de ces 3716 kilogrammes a nécessité 30 milliards de calories. D'un autre côté, cette quantité de carbone correspond à 6890 millions de centimètres cubes d'acide carbonique décomposé par hectare (la chaleur de formation d'un centimètre cube d'acide carbonique est égale à $4^{cal}.36$). Or, les expériences de M. Marchand montrent que, sous l'influence de la lumière, il se dégage dans son appareil, en moyenne, 1706 centimètres cubes d'acide carbonique par centimètre carré pendant les cent sept jours que dure la végétation du trèfle (du 1er mars au 15 juin); cela fait 170,600 millions de centimètres cubes par hectare, c'est-à-dire que la lumière, agissant sur le mélange sensible, dégage vingt-cinq fois plus d'acide carbonique que n'en décompose le trèfle, à égalité de surface. En moyenne, on peut dire qu'au printemps l'appareil dégage 160 litres d'acide carbonique par jour et par mètre carré, tandis que le trèfle n'en décompose que 6 litres 44.

M. Marchand établit ce rapport autrement. Au lieu de comparer les quantités d'acide carbonique, il compare les quantités de chaleur qui correspondent aux deux réactions. Nous avons vu que la fixation du carbone exige 30 milliards de calories (1) par hectare. La production d'un centimètre cube d'acide carbonique dans l'appareil correspond, d'après le chimiste de Fécamp, à un dégagement de $1^{cal}.356$, et il en conclut que la réaction étudiée par lui met en mouvement 231 milliards de calories par hectare, pendant la période de cent sept jours, c'est-à-dire environ 8 fois plus que la réaction représentée par la végétation du trèfle (2).

Mais cette évaluation de l'énergie de la réaction étudiée en calories ne résulte pas d'une

(1) J'appelle toujours *calorie* la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température de 1 gramme d'eau.

(2) D'après Pouillet, chaque hectare de la surface terrestre reçoit en moyenne du soleil, dans le courant d'une année, 23 trillions de calories, dont la moitié est arrêtée par l'atmosphère, même sereine; cela fait

mesure calorimétrique directe; elle repose simplement sur un calcul théorique qui me paraît bien hasardé.

Voici, en effet, comment M. Marchand fait ce calcul.

La réaction est représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{Fe^2Cl^3}_{\text{Sesquichlorure de fer.}} + \underbrace{C^2O^3HO}_{\text{Acide oxalique monohydraté.}} = \underbrace{2FeCl}_{\text{Protochlorure de fer.}} + \underbrace{ClH}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{2CO^2}_{\text{Acide carbonique.}}$$

On a dès lors, d'une part :

État initial.			Chaleur de formation.
Fe^2Cl^3	=	162.5.....	148960
C^2O^3	=	36.0.....	66820
HO	=	9.0.....	34460
			250240

D'autre part :

État final.			Chaleur de formation.
$2FeCl$	=	127.0.....	99300
ClH	=	36.5.....	23780
$2CO^2$	=	44.0.....	96960
			220040

En prenant la différence des chaleurs de formation qui correspondent à l'état initial et à l'état final du mélange sensible, on trouve que la reaction a mis en jeu 30,200 calories par la combustion de 1 équivalent ou de 45 grammes d'acide oxalique monohydraté. M. Favre, en brûlant le même acide par l'acide hypochloreux, a trouvé 30,150 calories (1). M. Marchand voit là une coïncidence qui confirme son résultat, et il en conclut (puisqu'il se produit 44 grammes = 22,250 centimètres cubes d'acide carbonique) que chaque centimètre cube de gaz dégagé dans son appareil correspond à la mise en liberté de $1^{cal}.356$.

Mais M. Marchand n'a pas vu que son calcul conduit à un résultat *négatif*, c'est-à-dire à une *absorption* de chaleur, puisque la chaleur de formation est plus petite pour l'état final que pour l'état initial. Encore la chaleur de formation du perchlorure de fer est-elle hypothétique.

En effet, M. Marchand adopte pour la chaleur de formation du protochlorure de fer le chiffre de M. Favre (1773 calories par gramme de fer), et, pour le perchlorure, ce même chiffre augmenté de moitié (2660), en se fondant sur une interprétation tout à fait arbitraire du nombre réellement observé par M. Andrews (1745). Or, d'après les déterminations récentes de M. Thomsen, la chaleur de formation de 2 Fe Cl est égale à 82,050 calories (1465 par gramme de fer), et celle de Fe^2Cl^3 est de 96,030 calories (1715 par gramme de fer). En substituant ces résultats aux chiffres adoptés par M. Marchand, on trouverait une différence *positive* de 5480 calories; mais, dans ce calcul, on néglige encore les chaleurs de dissolution, etc. D'après M. Thomsen, on aurait pour le perchlorure de fer (Fe^2Cl^3) :

Chaleur de formation.....	96030
Chaleur de dissolution.....	31680
Chaleur de formation en solution.....	127710

et pour le protochlorure (2 Fe Cl) :

Chaleur de formation.....	82050
Chaleur de dissolution.....	17900
Chaleur de formation en solution.....	99950

---

pour cent sept jours 6800, ou plutôt 3400 milliards seulement, en tenant compte de l'atmosphère. Une nébulosité moyenne de 0.50 réduit ce chiffre à 1700 milliards. C'est encore 57 fois plus que la chaleur détruite par le trèfle.

(1) C'est aussi le chiffre qu'on obtient en retranchant la chaleur de formation de C^2O^3 (66,820) de celle de $2CO^2$ (96,960).

La substitution de ces deux résultats dans les formules de M. Marchand donnerait une différence *négative* de 8300 calories au lieu de 30,200. Mais pour avoir la valeur thermique exacte de la réaction compliquée dont il s'agit ici, il faudrait, croyons-nous, exécuter des mesures calorimétriques directes.

Le dégagement moyen diurne de 11 centimètres cubes d'acide carbonique par centimètre carré de surface correspond, d'après M. Marchand, à 15 calories. D'un autre côté, MM. Bunsen et Roscoe ont trouvé que, sous la latitude de Paris, le soleil peut déterminer, dans une belle journée d'équinoxe, la formation de 421 litres d'acide chlorhydrique par centimètre carré de surface, et qui représente 448,000 calories! D'après M. Pouillet, la chaleur qui arrive en moyenne dans un jour sur chaque centimètre carré de la terre serait représentée par 200 ou 300 calories. Le trèfle détruit $2^{cal}.8$ par centimètre carré de surface.

Le désaccord flagrant de ces chiffres montre bien qu'il ne faut pas songer à déterminer par les réactions employées jusqu'à ce jour l'équivalent chimique de la lumière. C'est d'ailleurs ce que reconnaît M. Marchand.

On sait que M. Berthelot distingue les réactions que provoque la lumière en *endothermiques* et en *exothermiques*. Parmi les réactions exothermiques, M. Berthelot range la formation de l'acide chlorhydrique, les phénomènes d'oxydation si nombreux en photographie, la réduction des sels d'argent, d'or, de peroxyde de fer, etc., opérée avec le concours d'une substance oxydable. « Dans ce groupe de réactions, la lumière détermine le phénomène chimique, mais ce n'est pas elle qui effectue le travail principal, c'est-à-dire qui fournit la chaleur mise en jeu ; la lumière, en un mot, joue un rôle analogue à celui d'une allumette qui servirait à incendier un bûcher. »

Dans les réactions endothermiques, au contraire, c'est la lumière qui effectue elle-même le travail chimique. Ainsi, c'est elle qui décompose l'acide carbonique dans la respiration végétale, elle qui décompose le chlorure d'argent en chlore et en argent métallique. — Partant de là, M. Berthelot conteste l'exactitude des méthodes fondées sur des phénomènes tels que la combinaison du chlore et de l'hydrogène sous l'influence de la lumière : « Les résultats, dit-il, sont de même ordre que ceux que l'on obtiendrait si l'on voulait déterminer la quantité de chaleur produite par la combustion du soufre d'une allumette, en pesant le bois brûlé dans le foyer auquel cette allumette communique le feu. » Pour arriver à la solution du problème, il faudrait, selon M. Berthelot, choisir un phénomène tout différent, c'est-à-dire une combinaison ou une décomposition qui absorbe de la chaleur; en un mot, une réaction endothermique.

Ces conclusions sont certainement trop absolues, car, dans les expériences de MM. Bunsen et Roscoe, la quantité d'acide chlorhydrique est toujours proportionnelle à l'intensité de la lumière employée, ainsi qu'on s'en est assuré directement, tandis que le bois brûlé dans le foyer n'a aucun rapport avec le nombre des allumettes qu'on use à y mettre le feu. En outre, la réaction s'arrête dès que la lumière cesse d'agir sur le mélange (c'est aussi ce que M. Marchand a constaté pour son réactif à lui). Il y a donc là un rapport évident de cause à effet, et même une proportionnalité incontestable. Il n'est même pas exact que la combinaison du chlore avec l'hydrogène, dès qu'elle est commencée, « continue à se propager de proche en proche avec une vitesse en quelque sorte inappréciable tant qu'elle trouve la possibilité de s'étendre, » comme le prétend M. Marchand. En effet, dans l'appareil de M. Bunsen, la première impression de la lumière sur le mélange sensible était toujours accompagnée d'une sorte d'*induction* photochimique : l'action ne se faisait pas sentir tout d'un coup, elle était d'abord presque insensible, puis elle augmentait graduellement jusqu'à atteindre un maximum où elle se maintenait ensuite. La même élévation graduelle de l'affinité du chlore et de l'hydrogène s'observait lorsqu'on remplaçait brusquement une lumière faible par une plus forte. La marche du phénomène ne devenait généralement constante qu'au bout de plusieurs minutes. Dans aucun cas, la combinaison ne s'accomplissait « par première impulsion. » La réaction qui donne naissance à l'acide chlorhydrique peut donc fournir une mesure très-précise de l'intensité *relative* du pouvoir chimique de l'atmosphère, pour un temps et un lieu donnés; mais il est très-probable qu'elle n'en fait pas connaître l'énergie absolue.

Quant au réactif de M. Marchand, il paraît également prouvé que l'effet qu'il subit est pro-

portionnel à l'intensité du rayonnement lumineux; il fournit donc un moyen aussi simple que sûr de suivre les variations quotidiennes du pouvoir chimique de la lumière, et les longues séries d'observations du savant chimiste de Fécamp constituent certainement des matériaux précieux dont la science tirera un grand profit. Il serait seulement à désirer que la valeur thermique de la réaction de l'acide oxalique sur le perchlorure de fer fût déterminée par une expérience calorimétrique directe. Ce qu'on cherche en vain dans le volumineux Mémoire de M. Marchand, c'est une étude approfondie des conditions dans lesquelles s'accomplit la réaction. Il est à regretter qu'il n'ait pas cru devoir publier les détails des recherches qu'il a instituées à cet égard; ces détails nous auraient été plus utiles que les spéculations théoriques dans lesquelles aime à se lancer l'auteur, et où il n'est pas toujours facile de le suivre.

Néanmoins le travail de M. Marchand sera consulté avec fruit par tous les météorologiste qui voudront s'occuper de l'étude des climats chimiques.

Il serait à désirer que sa méthode fût adoptée à Montsouris et au Puy-de-Dôme, où vient d'avoir lieu l'inauguration du nouvel Observatoire météorologique.

Analyse spectrale.

M. Bunsen n'a jamais cessé de perfectionner l'admirable outil dont il a doté la chimie, il y a dix-sept ans : témoin, le nouveau Mémoire qu'il vient de publier sur l'analyse spectrale dans les *Annales de Poggendorff* (1). Il y fait connaître des procédés qui permettent d'obtenir les spectres de l'étincelle d'induction avec la même facilité que les spectres des flammes, résultat très-important au point de vue de l'application courante de l'analyse spectrale à la recherche des divers corps simples.

M. Bunsen décrit d'abord la pile sans vase poreux qu'il a imaginée il y a déjà quelques années. Comme liquide, il emploie un mélange d'acide sulfurique et de solution de bichromate de potasse; comme électrodes, un prisme de charbon des cornues de 12 centimètres de hauteur, de 4 centimètres de largeur et de 13 millimètres d'épaisseur, et une lame de zinc de même hauteur et largeur, mais épaisse de 5 millimètres seulement. L'écartement des électrodes peut être de 3 à 10 millimètres. Le zinc est recouvert d'une couche de cire, excepté sur la face opposée au charbon, où il est amalgamé. Pour le liquide, les meilleures proportions sont les suivantes :

Bichromate de potasse.....	1 partie.
Acide sulfurique.....	2 —
Eau.....	12 —

On prépare 10 litres de ce mélange en ajoutant peu à peu 765 grammes de bichromate en poudre à 832 centimètres cubes d'acide sulfurique de densité 1.836; quand le bichromate a été complétement dissous, on verse lentement dans la solution $9^{l}.2$ d'eau, en ayant soin d'agiter le liquide de manière à opérer un mélange parfait. Ce liquide est versé dans un vase cylindrique de verre, de 9 centimètres de diamètre et de 28 centimètres de hauteur; les électrodes ne descendent qu'à moitié de la profondeur du vase.

La constance du courant de cette pile laisse à désirer; un élément qui, fraîchement monté, donnait un courant d'intensité 36, ne donnait plus qu'un courant d'intensité 6, après qu'on eut laissé le circuit fermé pendant quatorze heures. Mais, grâce à la suppression du vase poreux, la résistance intérieure de cette pile est moindre que celle de la pile de Grove ou de l'ancienne pile de Bunsen, et sa force électromotrice surpasse celle de la pile de Grove de 13 pour 100. Le circuit étant fermé, la consommation improductive de zinc est bien moindre que pour les piles à l'acide nitrique (22 pour 100, au lieu de 48 pour 100).

Depuis quatre ans, M. Bunsen se sert, dans son cours, d'une pile de 40 éléments de ce modèle, où chaque zinc a une surface active d'environ 40 centimètres carrés. Un dispositif très-simple permet de retirer les électrodes de leurs verres quand la pile ne doit plus travailler.

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CLV. — *Journal of the Chemical Society*, 1876, t. I^er^, n° CLXI.

Elle n'a demandé d'autre soin, pendant ces quatre années, que, de temps à autre, quelques minutes pour réalgamer les zincs, et un peu d'eau pour remplacer celle qui s'était évaporée. Le courant de cette pile sert encore à produire la lumière électrique pour des expériences photochimiques.

M. Bunsen fait jaillir l'étincelle d'induction entre deux pointes de charbon fixées aux extrémités de deux fils de platine; ces pointes sont taillées dans du fusain ordinaire. Après les avoir chauffées à blanc dans un creuset couvert, on les débarrasse des traces de silice, de magnésie, etc., en les faisant bouillir, dans un vase de platine, d'abord avec de l'acide fluorhydrique, puis successivement avec de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique concentré (le chlore seul ne suffirait-il pas?).

On renouvelle les pointes à chaque expérience; on les sature avec la solution qu'il s'agit d'étudier (ce qui double leur poids), et elles donnent alors très-longtemps le spectre de cette solution. De petits cônes saturés de solutions des divers sels pourront être gardés dans des boîtes étiquetées, de manière qu'on puisse à chaque instant obtenir le spectre normal d'un corps simple quelconque. Il sera bon de protéger la fente du spectroscope par une mince lame de mica contre les particules de liquide incandescent qui sont projetées en tous sens par les étincelles d'induction; il est toujours facile de nettoyer le mica après chaque expérience.

L'aspect du spectre d'une substance donnée dépend beaucoup de la largeur de la fente, car, lorsqu'on la rétrécit graduellement, on voit apparaître un grand nombre de lignes nouvelles. Ainsi, les larges bandes que le spectre de l'yttrium montre dans le rouge se résolvent, lorsqu'on rétrécit la fente, en une foule de lignes très-bien définies qui peuvent être considérées comme une preuve indiscutable de la présence de l'yttrium. Pour un spectroscope à un seul prisme, la largeur qu'il convient de donner à la fente est celle où ces lignes apparaissent nettement lorsqu'on emploie une solution d'yttrium, et que l'étincelle fournie par une bobine d'induction (avec une bouteille de Leyde) jaillit entre deux fils de platine séparés par un intervalle de 1 à 2 centimètres.

La nature de la source de lumière n'est pas moins importante ici, car beaucoup de substances sont vaporisées par la haute température de l'étincelle du circuit de la bouteille de Leyde, et fournissent alors un grand nombre de lignes qui n'apparaissent pas ou sont à peine visibles lorsqu'on emploie l'étincelle ordinaire ou la flamme de gaz non lumineuse. Les spectres des métaux alcalins ou alcalino-terreux, et ceux de l'indium et du thallium, s'obtiennent aisément en introduisant une perle au bout d'un fil de platine dans cette flamme de gaz.

Il est bon d'adopter, pour les comparaisons des spectres, des combinaisons déterminées des divers éléments, et M. Bunsen recommande les chlorures comme étant très-volatils et faciles à préparer.

Les pointes de charbon, bien nettoyées, ne donnent, soit sèches, soit mouillées avec de l'acide chlorhydrique, pas d'autre spectre que celui de l'air ou du gaz ambiant. Dans l'air, on voit les lignes de l'oxygène, de l'azote, de l'hydrogène, et lorsque des raies caractéristiques de la solution à examiner coïncident à peu près avec certaines lignes de l'air, il vaut mieux placer les pointes dans une atmosphère d'hydrogène ou de gaz carbonique.

On trouve dans le Mémoire de M. Bunsen une foule d'indications pratiques sur l'usage du spectroscope, qu'il serait trop long de reproduire ici.

La théorie des raies spectrales.

Le physicien suédois Angstrœm, dont la science déplore la perte récente, est peut-être le seul qui ait essayé d'expliquer par une théorie mécanique la production des spectres composés de raies brillantes qui caractérisent les substances chimiques. Dans son premier travail, Angstrœm admet que chaque corps simple fournit un spectre unique, formé exclusivement de raies plus ou moins larges, suivant la température, tandis que les bandes estompées ou cannelées caractérisent les corps composés. Ces vues ne s'accordent pas avec ce que nous savons des spectres de certains corps simples; aussi Angstrœm a-t-il plus tard modifié sa théorie, en la présentant sous cette forme, plus acceptable : les atomes chimiques ont chacun

un spectre unique; leur réunion donne des molécules soit homogènes, soit hétérogènes, susceptibles de fournir les unes comme les autres des spectres cannelés. Ainsi les spectres à bandes caractérisent toujours les molécules complexes, mais ils ne permettent pas d'affirmer que ces molécules soient constituées par des atomes hétérogènes, en d'autres termes, que nous ayons affaire à un corps composé. On sait que les chimistes considèrent aujourd'hui les molécules de certains corps simples comme formées de plusieurs atomes semblables dont le groupement détermine les divers états allotropiques.

Tout récemment M. G. Salet a présenté sur ce sujet des considérations très-intéressantes. Il établit que beaucoup d'éléments chimiques, et notamment les métalloïdes, ont deux spectres, un spectre formé de lignes, qui est dû aux atomes, et un spectre à bandes, qui appartient aux molécules. L'iode en vapeur, à la pression ordinaire, donne un spectre d'absorption composé de bandes cannelées, qui caractérise la belle couleur propre à ce métalloïde et qui ne saurait être dû à un composé inconnu de l'iode. On peut obtenir l'épreuve négative de ce spectre en forçant l'iode à émettre de la lumière au lieu d'en absorber; dans tous les cas, on observe les mêmes bandes dégradées de la même façon. Mais si l'on fait éclater l'étincelle électrique à haute tension dans la vapeur, on obtient un spectre tout à fait différent, composé de raies brillantes dont la disposition n'offre aucun rapport avec celle des bandes d'absorption et qui ne coïncident avec celles d'aucun autre élément connu. L'expérience est trop frappante pour laisser place au moindre doute. Pour des raisons entièrement semblables, M. Salet pense qu'il faut admettre que le brome, le soufre, etc., ont également deux spectres distincts.

Pour l'azote, l'existence du spectre à bandes n'est pas aussi aisée à démontrer, parce que ce gaz est difficile à purifier, qu'il faut opérer souvent à de faibles pressions, etc. Cependant, on obtient toujours le spectre à bandes avec l'azote, quelque purifié qu'il soit, et l'expérience par laquelle on avait voulu prouver que l'azote séché au sodium ne donnait pas ce spectre reposait sur une erreur; on avait observé le spectre du carbone.

Il paraît d'ailleurs que les vapeurs des métaux alcalins donnent par absorption des spectres en tout semblables à ceux des métalloïdes. La multiplicité des spectres semblerait donc être un fait très-général. Les spectres de bandes, dus aux molécules complexes, apparaissent à des températures où certains groupements atomiques peuvent encore subsister; les spectres de lignes se montrent lorsqu'une température très-élevée a désagrégé ces combinaisons et qu'elle force les atomes à s'aligner d'une manière plus simple. C'est en quelque sorte une allotropie spectrale.

Tout récemment (1) M. Lockyer a cru pouvoir conclure, des variations d'intensité relative que subissent la raie bleue et les raies violettes de calcium lorsqu'on élève la température, qu'on était en présence d'une dissociation du calcium lui-même. Mais M. Lecoq de Boisbaudran (2) a déjà fait voir que ces variations d'éclat des raies spectrales, qui dépendent de la température de l'étincelle employée, sont un phénomène trop général pour qu'il y ait lieu d'en rien conclure au point de vue de la décomposition des corps soumis à l'expérience.

Une tache solaire.

Dans une lettre adressée à M. Le Verrier, M. R. Wolff, directeur de l'Observatoire de Zurich, fait remarquer que le 4 avril dernier, à 4 heures et demie du soir, M. Weber, qui observe régulièrement le soleil à Peckeloh, a vu une petite tache ronde sur le soleil, tandis que M. Wolf et d'autres astronomes ont vu le soleil sans tache le matin du même jour et le lendemain. Cette observation, qu'on a voulu rapporter à la planète Lescarbault, de triste mémoire, n'offre d'autre intérêt que de grossir d'une unité la liste des quarante-quatre observations du même genre que nous connaissions déjà. Depuis vingt ans que des astronomes sérieux explorent la surface du soleil à peu près chaque jour, ils n'ont pas eu la chance de voir un de ces fameux passages observés fortuitement par des amateurs.

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 20 mars 1876.
(2) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 29 mai 1876.

QUELQUES OBSERVATIONS AU SUJET DU DERNIER OUVRAGE

De M. Pasteur (1)

SUR LA FERMENTATION ET LA FABRICATION DE LA BIÈRE

Par M. Charles Blondeau,
Ancien élève de l'École normale supérieure.

Il n'y a qu'un petit nombre d'années, que les phénomènes si curieux, désignés sous le nom de *fermentation*, occupent d'une manière sérieuse l'attention des savants, lesquels sont parvenus enfin à trouver une interprétation rationnelle d'un fait qui a attendu un grand nombre de siècles avant de recevoir son explication véritable. En effet, de tout temps, les hommes ont eu occasion d'observer les phénomènes dont l'interprétation fait, en ce moment même, le sujet de discussions si vives et si animées, car ils avaient parfaitement reconnu que le liquide extrait de la grappe de raisin, perd au bout de quelque temps sa saveur sucrée et se transforme en une liqueur agréable au goût, quoique différant complétement de celui qu'il possèdait à l'origine. On savait également, dès la plus haute antiquité, que la pâte faite avec la farine et qui sert à la confection du pain, change de saveur et d'aspect, sous l'influence d'un agent dont on ne connaissait pas la nature, et qu'on désignait sous le nom de levain. Quant à l'explication du fait en lui-même, on se bornait à dire que certaines substances possèdent la propriété de se transformer *spontanément* en d'autres, lesquelles deviennent par là même aptes à servir à notre alimentation. Cette interprétation tout élémentaire, toute primitive qu'elle fût, et qui dans le fond n'expliquait rien, fut cependant adoptée par les savants de l'antiquité qui la transmirent aux savants du moyen âge, lesquels cependant avaient su reconnaître la présence dans les liqueurs fermentées d'un liquide inflammable auquel ils donnèrent le nom d'alcool, lequel prenait naissance à la suite de la transformation qu'éprouve le sucre qui disparaît de la liqueur. Quant à la cause qui détermine cette transformation, les savants alchimistes du moyen âge restèrent dans la même ignorance que celle où étaient demeurés tous les savants de l'antiquité. Mais, il faut le dire à l'excuse des uns et des autres, le merveilleux instrument à l'aide duquel il est possible d'atteindre la cause qui détermine la fermentation, n'était pas encore inventé, et il fallait attendre que ce puissant instrument qui permet de pénétrer les secrets de la nature, fût remis entre les mains de Leuwenhœck, qu'il s'en servit pour examiner les liquides qui ayant subi la fermentation, et dans lesquels il reconnut la présence de corps globuleux organisés, et auxquel il fut porté à attribuer un rôle important dans l'acte de la transformation du liquide sucré en liqueur alcoolique. Mais ce rôle, quel était-il? C'était là la difficulté à résoudre, le nœud gordien à trancher. C'est ce que Leuwenhœck n'essaya pas même de faire.

Quoique ce savant eût déjà reconnu la forme sphérique et régulière que présentent les globules du ferment, et que cette forme, parfaitement limitée et constante, était une preuve de leur organisation, pouvant servir à les distinguer des substances inorganiques et amorphes, il s'écoula un grand nombre d'années avant que les savants aient pu constater que ces globules étaient les germes d'un végétal qu'ils désignèrent sous le nom de *torula cerevisiæ*, et que c'était par suite de l'action vitale qui préside au développement de ces germes, que s'opèrent les réactions qui transforment les liqueurs sucrées en liqueurs alcooliques.

A notre époque, Berzelius, Mistcherlich, et à leur suite tous les savants de l'Allemagne, ne surent pas reconnaître l'organisation de la levûre de bière, et ne voulurent voir dans ces

(1) *Élude sur la bière, ses maladies, causes qui les provoquent. Procédé pour la rendre inaltérable, avec une nouvelle théorie de la fermentation*, par M. L. Pasteur, membre de l'Institut et de la Société royale de Londres. 1 vol. in-8°, avec de nombreuses figures dans le texte et hors le texte. — Prix : 20 francs. — Chez Gauthier-Villars, quai des Augustins, n° 55, à Paris.

globules que l'on retrouve dans tous les liquides qui ont fermenté, que des précipités amorphes, possédant la propriété de décomposer le sucre et de le transformer en alcool et acide carbonique, en vertu d'une faculté analogue à celle que possède le platine réduit en poudre très-fine, lequel jouit, en effet, de la propriété de décomposer quelques-unes des substances avec lesquelles on le met en rapport, sans rien perdre et sans rien gagner, par suite d'une simple action de présence ou une force de contact, que l'on a nommée *force catalytique.*

Cette explication du fait de la décomposition de la matière sucrée, que l'on trouve toujours en plus ou moins grande quantité dans les liquides susceptibles d'éprouver la fermentation, était généralement acceptée, lorsqu'une autre interprétation vint à être proposée par un savant dont le nom faisait autorité dans la science. M. Liebig, bien loin de regarder la fermentation comme le résultat d'un acte vital, la considérait comme la conséquence de la décomposition d'une matière organisée, entraînant dans son mouvement de décomposition les matières sucrées avec lesquelles elle se trouvait en rapport. Le ferment, disait-il, est une matière albumineuse qui se putréfie avec la plus grande facilité, et qui entraîne, par suite du mouvement qui se produit dans sa masse, celle de la matière sucrée qui lui est associée.

On aurait pu demander à M. Liebig, quelle était la cause déterminante de la décomposition de la matière qui constitue le ferment, et il aurait sans doute répondu que cette cause il l'ignorait, et que la décomposition du ferment était spontanée. Mais dans ce cas il était inutile de rechercher la cause de la fermentation, elle devait être également spontanée, et la transformation du sucre en alcool et acide carbonique trouvait son interprétation naturelle dans l'instabilité de la matière sucrée qui fait partie de la composition de toute substance capable d'entrer en fermentation.

Ce fut cependant cette explication si peu satisfaisante d'un phénomène qui intéresse à la fois la chimie et la physiologie, et qui laissait encore inexpliquées une multitude de circonstances qui accompagnent l'acte de la fermentation, en particulier la multiplication des globules de ferment pendant qu'elle se produit, qui fut cependant acceptée et professée publiquement en France jusqu'en 1860, époque à laquelle les travaux si importants de M. Pasteur sur ce sujet, virent changer le cours des idées, et donner à la théorie physiologique de la fermentation, les bases solides qui lui avaient fait défaut jusque-là.

A la vérité, cette théorie avait eu quelques chauds partisans avant que M. Pasteur fût parvenu à la faire accepter. Vers 1830, MM. Turpin et Cagniard-Latour l'avaient fait connaître et l'avaient formulée en disant : que les globules du ferment n'étaient autre chose que les germes d'un végétal cryptogamique se développent sous une forme particulière à laquelle ils donnèrent le nom de *torula cerevisiæ*, et M. Turpin résuma la théorie de la fermentation en disant : La fermentation comme effet, et la végétation comme cause, sont des actes inséparables dans la décomposition du sucre.

Mais comment cette cause agit-elle pour opérer la décomposition du sucre? C'est ce que ne dirent point ni M. Turpin ni M. Cagniard-Latour, et ce fut en partie le motif qui fit rejeter leur théorie par les chimistes, qui ne virent dans cette interprétation des faits que l'introduction dans la science d'une nouvelle force occulte, dont les savants cherchaient à diminuer le nombre en trouvant des explications naturelles aux faits que l'on voulait expliquer par des causes cachées et obscures.

Quoique nous n'ignorions pas le discrédit dans lequel était tombée la théorie physiologique de MM. Cagniard-Latour et Turpin, nous n'hésitâmes pas à la reprendre pour notre propre compte. Nous nous étions assuré que la fermentation était activée ou suspendue par des agents qui produisent les mêmes effets sur toute organisation vivante, mais qui n'exercent aucune action sur les réactions chimiques ordinaires. Nous fûmes ainsi conduit à reconnaître, dans les phénomènes qui se rattachent aux fermentations, l'intervention d'une force différente de celle qui donne naissance aux réactions chimiques. Quelle pouvait être d'ailleurs cette force, sinon la force vitale, dont l'existence pouvait seule nous servir à interpréter des phénomènes qui échappaient aux lois ordinaires de la chimie? Des observations microscopiques nous confirment dans cette manière de voir, en nous prouvant qu'il se déve-

loppe toujours dans un liquide qui fermente, des substances organisées, lesquelles finissent par prendre la forme de végétations cryptogamiques ou de moisissures. Nous fûmes donc amené à penser, que ces végétations, ces moisissures, se développant à la manière des végétaux parasites, empruntent aux corps avec lesquels ils se trouvent en rapport, les éléments de leur nutrition, qu'ils modifient dans le but de les rendre assimilables.

Nous étudiâmes, en adoptant ce point de vue, non-seulement la fermentation alcoolique, mais encore toutes les fermentations connues à cette époque, et plus particulièrement la fermentation caséeuse, dans laquelle nous vîmes le caséum se transformer en une substance grasse, l'*adipocire*, sous l'influence des moisissures qui se développent à la surface du fromage. Nous en tirâmes cette conclusion : que les transformations qu'éprouve la matière organisée ne sont pas la manifestation spontanée des propriétés que possède cette matière, que ce sont au contraire des modifications imprimées par suite du développement des germes contenus dans son intérieur, et qu'ils s'assimilent après toutefois lui avoir fait subir ces modifications. C'est en nous basant sur cette interprétation exclusivement physiologique, que nous essayâmes de rendre compte des faits singuliers que présentent les diverses fermentations que nous venons de signaler, et que nous rédigeâmes une série de mémoires sous le titre significatif de *Chimie mycodermique*, que nous soumîmes à l'approbation de l'Académie des sciences en 1847, et qui furent publiés plus tard dans le *Moniteur scientifique*.

Mais, nous devons le reconnaître, à cette époque l'opinion scientifique n'était pas favorable à notre manière de voir, et les divers savants que nous consultâmes à ce sujet, nous firent comprendre qu'ils étaient peu disposés à la partager, qu'ils ne pouvaient admettre l'intervention de la force vitale pour expliquer des réactions chimiques, et qu'ils ne croyaient pas que des observations microscopiques pussent servir utilement à l'interprétation des faits de la chimie. Nous eûmes beau insister, et leur dire qu'il s'agissait d'une science toute nouvelle, la chimie des corps organisés, science dans laquelle la force vitale joue le principale rôle et dont l'étude demande des méthodes nouvelles, et des moyens d'investigation différents de ceux qu'on avait employés jusqu'ici. Bref, nos expériences et nos observations furent considérées comme non avenues, et un travail qui nous avait coûté plusieurs années d'étude, qui contenait en principe toutes les conséquences auxquelles on est parvenu depuis, fut considéré comme une œuvre fantaisiste, et qui ne faisait que reproduire sous une forme différente les idées émises antérieurement par MM. Cagniard-Latour et Turpin, lesquelles étaient abandonnées depuis longtemps.

Désespéré du résultat de nos recherches sur les fermentations, nous prîmes la résolution de ne plus nous occuper du sujet et de ne plus revenir sur une question non encore comprise et qui cependant nous paraissait présenter le plus grand intérêt. Et en effet nous tînmes notre promesse, et nous restâmes treize ans sans nous occuper d'un sujet qui nous avait demandé beaucoup de travail et qui ne nous avait rapporté que des déceptions (1).

Vers 1860, parurent les importants travaux de M. Pasteur, qui, par l'étendue et la précision de ses recherches, ainsi que par l'importance des faits qu'il signalait à l'attention des chimistes, eurent pour résultat de faire revenir les savants à l'opinion qu'il soutenait, c'est-à-dire à la cause physiologique des fermentations, en ce sens que les ferments qui les déterminent, sont des êtres organisés dont il fit connaître la nature ainsi que les formes sous lesquelles ils se présentent.

Quoique les questions que M. Pasteur avait traitées avec son talent habituel, fussent les mêmes que celles que nous avions abordées nous-même une douzaine d'années avant que ce savant chimiste s'en fût occupé, nous avouons sans peine qu'il les traita avec une supériorité à laquelle il ne nous avait pas été possible d'atteindre, et en outre qu'il aborda des points importants que nous avions omis d'examiner; en un mot, il précisa mieux que nous n'avions pu le faire, le rôle que jouent les êtres organisés dans les fermentations.

---

(1) Voir nos recherches sur les fermentations insérées dans la *Revue scientifique* de Quesneville, n° 51 mars 1844. — *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, août 1847. — *Journal de chimie et de pharmacie*, t. XII, p. 244 et 336, année 1848, ainsi que plusieurs communications adressées à diverses époques à l'Académie des sciences.

La question que nous avions omise et que le savant chimiste chercha à résoudre, était celle qui avait trait à l'origine des ferments, question qui est encore controversée, et qu'il trouvait dès cette époque dans les germes existant dans l'atmosphère, lesquels, transportés par les vents, se déposent sur les matières organisées dont ils déterminent la fermentation ou la putréfaction.

Quant à une autre question, celle qui a rapport à la manière dont procèdent les ferments pour opérer le dédoublement du sucre en alcool et acide carbonique, il avait cherché à la résoudre en disant que le ferment absorbe du sucre, que l'on doit considérer comme un aliment indispensable à son existence, qu'il y puise le carbone nécessaire à la constitution de ses tissus, et l'oxygène utile à sa respiration, et qu'après avoir fait pénétrer la matière sucrée dans son intérieur, il restituait sous forme d'alcool et d'acide carbonique les éléments qui n'avaient pu entrer dans sa constitution.

Telle fut l'explication des faits importants découverts par M. Pasteur, qu'il développa dans une série de Mémoires et de communications adressées à l'Académie des sciences, à l'Académie de médecine et à la Société de chimie de Paris, depuis l'année 1860 jusqu'à nos jours, et dans lesquelles il formule sa théorie de la fermentation de la manière suivante : L'acte chimique de la fermentation est essentiellement corrélatif d'un acte vital, commençant et s'arrêtant avec ce dernier. Il n'y a jamais fermentation alcoolique sans qu'il y ait simultanément organisation, développement, multiplication de globules, ou vie poursuivie, continuée, de globules déjà formés.

Si l'on ajoute à cette définition que la cause de la fermentation réside dans des germes contenus dans l'atmosphère, et qui se déposent à la surface des substances fermentescibles, on aura l'expression la plus complète et la plus exacte des idées de M. Pasteur au sujet des fermentations, idées qu'il a émises pour la première fois en 1859, et qu'il a soutenues jusqu'à nos jours, sans que les découvertes récentes l'aient fait varier dans son opinion.

Encore bien que les faits sur lesquels M. Pasteur s'est appuyé pour établir sa théorie aient paru incontestables au plus grand nombre de ceux qui s'occupent de ces études, et assez probants pour les avoir déterminés à changer d'opinion au sujet des fermentations, et les ait conduits à considérer ces phénomènes comme étant immédiatement placés sous l'influence de la force vitale; il n'en est pas moins vrai que M. Pasteur trouva quelques contradicteurs parmi les savants, qui placent l'origine des ferments dans les matières fermentescibles elles-mêmes, où ils existeraient tout formés, et, suivant les autres, elles se formeraient à l'aide de ces substances par une sorte de génération spontanée.

Ces discussions, qui prirent naissance à l'époque à laquelle M. Pasteur fit connaître sa théorie de la fermentation, se continuent encore de nos jours, et ne paraissent pas devoir se terminer de longtemps, car les adversaires de M. Pasteur, au nombre desquels nous mettons en première ligne M. Fremy, mettent autant de talent et de tenacité à renverser la théorie de M. Pasteur, que ce dernier en met à la soutenir. Malgré la divergence d'opinion qui existe encore parmi les savants, aucun d'eux ne conteste la réalité de l'existence d'êtres organisés et vivants qui se développent au sein des liquides fermentescibles, et qui sont la cause première des modifications que ces liquides éprouvent.

A la vue du succès inespéré qu'avait obtenu une théorie considérée, il y avait une dizaine d'années, comme étant tout à fait erronée, nous sentîmes renaître en nous le désir de nous livrer de nouveau à des études sur un sujet qui nous avait préoccupé si longtemps; car nous pensions que M. Pasteur, qui avait remis la question à l'ordre du jour, qui même l'avait fait progresser, ne l'avait pas complétement résolue, qu'il n'avait pas tout dit et tout trouvé, qu'il restait encore quelque chose à découvrir dans cette mine si riche, dans laquelle il avait puisé ses découvertes.

Nous nous mîmes donc à la recherche d'un nouveau filon que nous pussions exploiter en toute sûreté de conscience, et sans avoir la crainte d'opérer sur le terrain d'autrui. Voici comment nous découvrîmes ce filon.

Ayant eu l'occasion d'observer que des substances de différentes natures, possèdent la faculté de provoquer la fermentation alcoolique, nous eûmes l'idée de rechercher si le sang ne produisait pas le même effet que la levûre sur les liqueurs sucrées. Nous introduisîmes,

dans ce but, dans un flacon contenant déjà une dissolution de sucre (10 pour 100 de sucre), une certaine quantité du sang d'un animal récemment sacrifié, et ayant placé ce flacon muni d'un tube de dégagement dans une étuve, dont la température était maintenue constante à 20 degrés, nous eûmes la satisfaction de voir que le sang était aussi propre que la levûre de bière à déterminer la fermentation alcoolique. Ayant mesuré la quantité d'acide carbonique dégagé dans cette circonstance et dosé l'alcool qui se trouvait en dissolution dans la liqueur, nous constatâmes que le rapport en poids de ces deux substances était le même que celui qu'on obtient dans une fermentation alcoolique ordinaire.

D'après le résultat de cette expérience, nous fûmes porté à nous demander si la fermentation alcoolique ne se produirait pas dans l'économie animale, où toutes les conditions se trouvent réunies pour qu'elle puisse avoir lieu. En effet, on a constaté la présence du sucre dans le sang, lequel contient également des globules dont on n'a pas suffisamment déterminé le rôle qu'ils jouent dans l'économie, et où ils pourraient bien exercer celui de ferment; d'ailleurs, la température du corps d'un animal se trouve maintenue à un degré convenable pour que la fermentation puisse se produire, et il était donc très-probable qu'en effet elle avait lieu. Si la fermentation alcoolique se produit dans l'économie, il s'ensuit tout naturellement qu'on doit pouvoir constater dans les différents liquides de cette économie, les produits de cette fermentation, c'est-à-dire l'alcool et l'acide carbonique. Quant à la présence de l'acide carbonique dans le sang, elle est démontrée depuis fort longtemps, il ne nous restait donc plus qu'à y constater l'existence de l'alcool. C'est ce que nous nous empressâmes de faire, et notre attente ne fut pas déçue, car nous trouvâmes ce liquide inflammable, non-seulement dans le sang, mais encore dans le lait, dans l'urine, dans la bile, en un mot dans tous les liquides de l'économie.

Cette découverte, que nous fîmes en 1863, était importante à plusieurs points de vue; non-seulement elle servait à établir que la fermentation alcoolique pouvait se produire dans l'organisation animale, et par conséquent en dehors de l'influence des germes répandus dans l'atmosphère, et sous ce rapport elle portait une forte atteinte à la théorie proposée par M. Pasteur, mais en outre elle donnait lieu à une nouvelle interprétation de la chaleur animale. Ce phénomène si important à l'entretien de la vie, et que l'on attribue depuis Lavoisier à la combustion des éléments du sang ou des tissus, par l'oxygène de l'air, devait, suivant nous, être produit par la combustion de l'alcool, qui met ainsi à l'abri de la destruction les tissus qui entrent dans l'organisation animale.

Cette nouvelle doctrine, qui nous paraît devoir exercer la plus grande influence sur les progrès de la physiologie, n'était pas la seule conséquence que nous cherchâmes à tirer de nos observations.

Nous avons dit que, dans nos études sur la fermentation, nous avions été conduit à rechercher les différentes substances végétales capables de provoquer la fermentation alcoolique; au nombre de ces substances il en est une qui fixa notre attention par sa couleur ainsi que par son mode de développement. C'est une substance gélatineuse de couleur rougeâtre, une espèce de *protococcus* qui s'étale à la surface des roches argileuses, et y forme une tache couleur sang. Cette végétation, examinée au microscope, se présente comme un amas de cellules lâchement unies entre elles, et n'offrant aucun organe apparent de reproduction, ni thèques, ni sporanges. Après avoir enlevé avec la lame d'un couteau, une certaine quantité de cette production végétale, nous l'introduisîmes dans un flacon qui contenait de l'eau sucrée, et nous vîmes aussitôt la fermentation alcoolique se manifester par un dégagement de bulles d'acide carbonique et par la production d'alcool que nous trouvâmes dans la liqueur. Quant à la substance qui avait produit ce changement dans la liqueur sucrée, elle était venue former à la suface du liquide une couche mince dans laquelle nous ne pûmes constater la présence d'un seul globule de ferment. Cette expérience, que nous avons reproduite, en employant diverses productions végétales, telles que la matière verte qui se forme dans les eaux stagnantes, la substance gélatineuse qui apparaît sur les eaux croupissantes, qui toutes nous ont donné le même résultat, nous ont prouvé en même temps que la levûre de bière n'est pas seule capable de donner naissance à la fermentation alcoolique, et qu'elle partage cette propriété avec un grand nombre de plantes cellulaires.

De là il était naturel de conclure que la transformation du sucre en alcool et acide carbonique était une propriété inhérente à la cellule placée dans des conditions favorables, sans qu'il y ait reproduction de globules, ainsi que le veut la théorie de M. Pasteur. C'est là une faculté aussi générale que celle qui consiste dans la production de la matière sucrée, si abondamment répandue dans le règne végétal; et de là il est facile de conclure que l'action de toute cellule vivante sur le sucre, a pour but de produire de l'alcool, liquide éminemment combustible, et dont la combustion sert à entretenir la chaleur tant animale que végétale.

D'un autre côté, nous avons considéré la faculté de composition que possède la cellule, laquelle se manifeste d'une manière aussi évidente, que la faculté de décomposition qui s'est révélée à nous dans la transformation qu'éprouve le sucre, et particulièrement en ce qu'elle parvient, avec des éléments purement minéraux, à constituer les substances albuminoïdes les plus complexes qui servent à l'alimentation des végétaux. C'est ce dont nous proposons de fournir la démonstration la plus complète dans le courant de ce travail. Les végétaux ordinaires nous fournissent d'ailleurs un exemple bien remarquable de la puissance synthétique que possède la cellule, de pouvoir constituer, à l'aide d'éléments minéraux, puisés par eux-mêmes dans le sol, les éléments qu'ils transforment en substances alimentaires. On sait, en effet, que la plante, tant qu'elle existe à l'état embryonnaire, trouve dans les substances contenues dans la graine les aliments propres à son développement; mais, une fois ces ressources épuisées, son mode de nutrition ne change pas; seulement elle est forcée de constituer, à l'aide des sels minéraux contenus en dissolution dans le sol, les éléments qui entrent dans la composition des matières albuminoïdes et féculentes qui ont concouru à son développement primitif.

L'analogie entre les procédés est évidente, mais quel est le *modus faciendi*, dans l'un et dans l'autre cas? C'est ici que la science hésite, et pour répondre à la question, elle ne peut qu'invoquer des analogies qui ne sont, en fin de compte, que des probabilités. Ainsi, on considère la diastase, la pepsine, la ptyaline, comme des substances qui possèdent la faculté de produire des modifications dans les corps avec lesquels elles se trouvent en rapport, en même temps qu'on les envisage comme des sécrétions des divers organes qui les ont produites; d'après cela ne pourrait-on pas appliquer la même manière de voir à la cellule, et prétendre que c'est à l'aide de sécrétions qu'elle est capable de produire, qu'elle opère ces compositions et ces décompositions, dont les fermentations nous fournissent de si nombreux exemples? Mais comment ces sécrétions agissent-elles pour opérer des combinaisons et des décompositions? C'est là un mystère que la science n'est pas encore parvenue à pénétrer. Toujours est-il qu'il est bien démontré que c'est par le fait d'une action vitale que s'accomplissent les diverses transformations qu'éprouve la matière dans l'acte de la fermentation.

On comprend que la manière de voir que nous avons adoptée, tend à généraliser l'interprétation des faits dont on attribue la cause à l'action des ferments, et que les fermentations ne doivent plus être considérées comme des phénomènes spéciaux dus à l'influence de corpuscules de forme plus ou moins variée, mais que ces corpuscules doivent être considérés comme des cellules détachées de l'ensemble de l'organisation, et qui concourent isolément à l'accomplissement de quelques-unes de ses fonctions.

D'après cette théorie, ce serait pour satisfaire aux conditions de son existence que la cellule transformerait le sucre en une substance combustible qui a besoin d'oxygène pour brûler : de là la nécessité pour tous les êtres d'emprunter ce gaz à l'atmosphère, car tous ont besoin de produire de la chaleur pour vivre, aussi bien ceux dont l'organisation se compose d'une cellule unique, que ceux qui réclament pour leur constitution, l'intervention de plusieurs milliers de ces éléments. Dans cette même théorie on se rend également compte de la production du sucre dans l'organisation végétale et animale, de l'emploi de cette substance et de son utilisation dans la formation de l'alcool, qui sert a produire la chaleur nécessaire à l'existence de tous les êtres.

Nous avons cru devoir, au début de ce travail sur les fermentations, entrer dans ces détails qui font connaître l'état de la question, et aussi dans le but de faire bien comprendre que M. Pasteur n'a pas tout dit, comme bien des gens seraient portés à le penser, au sujet

des fermentations et des causes qui les produisent. C'est ce que prouvera encore mieux un examen plus approfondi de l'ouvrage que ce savant vient de publier sur la fabrication de la bière et sur les circonstances qui influent sur la fermentation dans ce cas particulier.

Le point fondamental de la doctrine de M. Pasteur, celui qu'il a soutenu avec persistance depuis le moment où il a cherché à déterminer la cause de la fermentation, consiste à attribuer cette cause à des germes répandus dans l'atmosphère, et qui viennent se déposer à la surface des substances fermentescibles, lesquels, en se développant, produisent la décomposition de ces corps.

Au nombre des expériences variées et, on peut le dire, effectuées avec le plus grand soin et la plus grande habileté, dans le but d'établir solidement les bases de sa doctrine, il en est une surtout qui est frappante, et qui ne paraît pouvoir donner lieu à aucune objection : c'est celle dans laquelle il s'efforce de prouver que le raisin ne contient pas, dans son intérieur, les germes qui déterminent la fermentation en apparence spontanée du jus sucré que c'est au contraire sur la pellicule qui le recouvre, que sont déposés les germes qui déterminent la fermentation. Pour parvenir à cette démonstration, M. Pasteur opère de la manière suivante :

Dans un ballon à deux tubulures, dont il a fait un fréquent usage dans ses études sur l'origine des ferments, il introduit une certaine quantité de moût de raisin, qu'il fait bouillir pendant quelques instants dans ce ballon, afin de détruire les germes contenus dans le liquide, ainsi que ceux qui pourraient exister sur les parois intérieures du vase. Le moût de raisin, après avoir subi cette opération, peut être conservé indéfiniment au contact d'un air pur, c'est-à-dire entièrement dépouillé des germes qu'il contient à l'état ordinaire.

Après s'être assuré de la parfaite inaltérabité du jus de raisin placé dans les conditions que nous venons de faire connaître, il introduit dans le ballon une certaine quantité d'eau qui a servi au lavage d'une grappe de raisin, et il voit, au bout de quelque temps, la fermentation s'établir dans le ballon : preuve évidente, d'après M. Pasteur, que la cause déterminante de la fermentation réside à l'extérieur du grain de raisin et non dans son intérieur.

Cette expérience n'a pas, selon nous, toute l'importance que prétend lui assigner son auteur : elle prouve bien qu'il existe dans l'air des germes qui peuvent provoquer la fermentation, ce que personne ne conteste, mais elle ne prouve pas que ce sont ces germes seuls qui déterminent la fermentation du jus sucré. Pour parvenir à le démontrer, il aurait fallu établir que la fermentation du moût qui a lieu dans le ballon, après l'addition de l'eau de lavage de la grappe, est aussi active que celle du jus qui n'a pas été porté à l'ébullition, et c'est ce que n'a pas fait M. Pasteur. S'il eût complété son expérience, il aurait vu que, tandis que l'une des fermentations, celle qui prend naissance dans le moût qui a bouilli et qui a été ensemencé avec les germes extérieurs de la grappe, est lente à s'établir et ne donne lieu, même après un temps fort long, qu'à un dégagement à peine sensible d'acide carbonique ; la grappe écrasée fournit un jus qui fermente immédiatement et énergiquement, en produisant un abondant dégagement d'acide carbonique. D'où peut provenir une pareille différence dont M. Pasteur ne tient pas compte, et à laquelle il faut cependant avoir égard, si ce n'est qu'il y a des germes contenus dans l'intérieur du raisin en bien plus grande abondance que ceux qui se trouvent accidentellement à l'extérieur?

M. Pasteur a parfaitement établi, qu'il y a à la surface des grains de raisin, des germes de moisissures qui peuvent jouer le rôle du ferment; mais il n'a nullement démontré que ces germes n'existent pas en bien plus grande quantité à l'intérieur du grain. Nous allons chercher à prouver par des expériences simples et faciles à répéter, que c'est dans l'intérieur du grain que réside la cause du mouvement fermentescible qu'il est susceptible d'éprouver.

1° Nous avons pris une grappe de raisin, dont les grains étaient intacts, et nous l'avons placée dans de l'eau sucrée. Après vingt-quatre heures de séjour dans ce liquide, nous n'avons pas remarqué qu'il se fût déclaré de fermentation sensible. Au bout de ce temps, nous l'avons écrasée au sein du liquide, et, au bout de peu d'instants, une fermentation très-active s'était déclarée. Ce qui prouve bien, suivant nous, que le ferment était contenu en bien plus grande quantité à l'intérieur qu'à l'extérieur.

2° Nous avons pris une grappe de raisin, dont les grains étaient intacts, et après l'avoir placée dans un vase contenant de l'acide sulfureux, et l'y avoir laissée séjourner pendant dix minutes, temps plus que suffisant pour tuer tous les germes existant à la surface des grains, nous avons laissé séjourner cette grappe pendant un quart d'heure à l'air, afin de laisser dégager tout l'acide sulfureux qu'elle pouvait retenir, puis nous l'avons écrasée, et le jus ainsi extrait est entré en fermentation d'une manière aussi active que celle qui s'est établie dans du jus extrait d'une autre grappe qui n'avait pas été soumise à l'action du gaz sulfureux.

3° Nous avons fait la même expérience en remplaçant le gaz sulfureux par de l'eau créosotée, qui, comme on le sait, détruit les germes de toutes les moisissures. Après l'avoir laissée séjourner pendant un quart d'heure dans cette dissolution, nous l'en avons extraite pour la laver dans l'eau pure, puis, après un contact assez prolongé à l'air, dans le but de la dessécher, nous l'avons écrasée, et le jus qui en est sorti est entré en fermentation avec autant d'activité que celui qui avait été extrait d'une grappe non soumise à l'action de l'eau créosotée.

4° Nous avons pris deux grappes à peu près du même poids, qui s'étaient développées sur le même cep, et qui y avaient atteint le même degré de maturité. Nous les avons écrasées toutes deux, mais nous avons placé l'une dans un linge, qui nous a permis de séparer le jus du raisin, des pellicules et de la rafle, tandis que l'autre, après avoir été simplement pressurée dans les mains, a été introduite, ainsi que le jus de l'autre, dans un ballon tubulé, muni d'un tube abducteur. Il est bien évident que si les germes de la fermentation résident à la surface des grains et non pas dans leur intérieur, la fermentation devra s'établir avec plus de rapidité, et se poursuivre plus activement dans le ballon qui contient les pellicules et la rafle, que dans celui qui ne renferme que le jus. Or, l'expérience nous a prouvé qu'il n'en était rien, et que la fermentation se manifestait aussi rapidement et aussi activement dans l'un et l'autre ballon placés dans les mêmes conditions de température; car le gaz dégagé de chacun d'eux occupait, au bout de vingt-quatre heures, dans deux éprouvettes graduées et placées sur le mercure, sensiblement le même volume. L'une contenait, en effet, 26 centimètres cubes d'acide carbonique, l'autre seulement 24. Ce que l'on doit remarquer dans cette expérience, c'est que la différence en plus de 2 centimètres cubes, était en faveur du jus qui avait fermenté au contact des pellicules, et qu'elle peut servir à établir le rapport qui existe entre le nombre des germes qui se trouvent à la surface du raisin, et celui qui est contenu dans son intérieur. Ce rapport était, dans notre expérience, de 2 à 24, ou de 1 à 12, ou, en d'autres termes, les germes de l'intérieur devaient être en nombre douze fois plus considérable que les germes de l'extérieur.

Du reste, les résultats de cette expérience sont confirmés par ceux que l'on obtient dans la pratique ordinaire. On sait, en effet, que pour préparer certains vins blancs avec des raisins rouges, il faut pressurer ces derniers avant qu'ils aient fermenté, car la matière colorante, qui ne se dissout que dans l'alcool, ne trouve pas de dissolvant lorsque la fermentation n'a pas commencé, en sorte que le jus sorti des grains n'est pas sensiblement coloré. Or, on n'a jamais observé que la fermentation qui s'établit dans ce cas, en dehors de l'action des pellicules et des rafles, ait été plus lente à s'établir et moins complète, que celle qui se détermine au contact des enveloppes du raisin, qui devraient, d'après M. Pasteur, porter tous les germes de fermentation, et les retenir au moins en grande partie, même après que le raisin a été pressuré.

5° Nous avons préparé de petits tubes dont nous avons étiré l'extrémité en pointe, et, après avoir fait parvenir une certaine quantité d'eau dans leur intérieur, nous l'avons portée à l'ébullition, et nous avons fermé à la lampe leur extrémité lorsque l'eau était presque entièrement vaporisée. Un trait de lime pratiqué vers l'extrémité du tube facilitait la rupture de cette partie. Cela fait, nous avons enfoncé la pointe d'un de ces tubes dans un grain de raisin, et nous l'avons brisée en appuyant légèrement sur le support qui portait le grain. A la suite de cette rupture, une certaine quantité de jus s'est précipitée dans l'intérieur du

tube, que nous avons fermé à l'aide d'une lampe à l'alcool, à l'instant même où le jus a pénétré dans l'intérieur du tube. Le jus ainsi recueilli à l'abri des germes extérieurs, est entré en fermentation au bout de peu de temps et a produit de l'acide carbonique, qui s'est dégagé avec sifflement lorsqu'on est venu à briser la pointe du tube.

D'après ces faits et beaucoup d'autres que nous pourrions citer, il devient difficile de soutenir que le raisin entassé dans la cuve du vendangeur, n'entre en fermentation que sous l'influence des germes déposés à la surface des grains de raisin, et qui proviennent de l'atmosphère, où ils sont beaucoup moins répandus qu'on ne serait porté à le croire, et où même ils font complétement défaut, ainsi que l'a constaté M. Pasteur, dans les stations élevées, où cependant la fermentation s'établit aussi bien que dans les plaines. On parviendra donc difficilement à persuader à un observateur, qu'un phénomène aussi général que la fermentation du jus de raisin, ne soit dû qu'aux germes répandus dans l'atmosphère, lesquels ne se déposent sur les grappes qu'à certaines époques de l'année, ainsi que M. Pasteur a essayé de l'établir. On croira plutôt que l'existence des germes dans le raisin est indépendante des circonstances atmosphériques, qui peuvent contrarier leur dépôt, et qui cependant se trouvent toujours en quantité suffisante pour provoquer une fermentation active, à la condition d'une maturité complète du raisin et d'une température suffisamment élevée.

Il existe une expérience qui est restée célèbre dans la science; elle est due à Gay-Lussac, et consiste en ce que du moût de raisin conservé par la méthode d'Appert, et qui est resté inerte pendant plusieurs années, entre en fermentation peu d'instants après qu'on l'a transvasé dans un vase préalablement lavé, et que l'on a eu soin de chauffer pour détruire les germes qu'il pouvait contenir dans son intérieur. Ce fait paraît dû à ce que les germes de fermentation n'ont pas été tués dans le procédé mis en usage par Appert pour la conservation du moût, mais qu'ils ont été rendus inertes par privation d'oxygène, état dont on parvient à les tirer, en les mettant au contact de l'air pendant le temps que dure le transvasement du liquide. On ne saurait, en effet, admettre que dans le temps si court, et dans l'espace si restreint que franchit le liquide pendant l'opération du transvasement, il se soit chargé d'une quantité suffisante de germes, pour pouvoir entrer en fermentation. Cela est tout à fait improbable, et M. Pasteur nous semble de cet avis, lorsqu'il dit : « Le simple transvasement du liquide lui donne une proportion d'oxygène suffisante pour que le ferment manifeste son action par un dégagement gazeux (1). » Ce qui ne l'empêche pas d'admettre que, dans l'expérience de Gay-Lussac, ce sont les germes des ferments contenus à l'intérieur des vases dont il se servait, qui ont déterminé la fermentation du moût transvasé.

Une autre expérience de Gay-Lussac nous prouve également que la présence de l'air est indispensable pour que la fermentation parvienne à s'établir. Cet habile chimiste introduit dans une éprouvette des grains de raisin intacts; il fait parvenir dans cette même éprouvette de l'hydrogène, afin de chasser au moyen de ce gaz les moindres bulles d'oxygène qui pourraient adhérer aux grains; puis, après avoir effectué ce lavage, il écrase dans l'éprouvette même les grains de raisin qu'il y a introduits. Dans ces conditions, c'est-à-dire en l'absence de l'oxygène, le jus sucré du raisin ne fermente pas, et cependant les différentes manipulations auxquelles il a été soumis ont été effectuées sans que Gay-Lussac ait eu recours à ces précautions minutieuses, si soigneusement pratiquées par M. Pasteur, sans qu'il eût préalablement chauffé le mercure et l'éprouvette, sans qu'il eût flambé la tige qui a servi à écraser les grains de raisin, sans qu'il ait nettoyé ces grains et les ait ainsi débarrassés des germes qu'ils peuvent contenir à leur surface; et cependant la fermentation qui n'a pu s'établir dans ces circonstances, n'a demandé qu'une bulle d'oxygène pour se déterminer. Peut-on raisonnablement admettre qu'une simple bulle de gaz ait suffi pour apporter dans le liquide soumis à l'expérience, les germes qui auraient déterminé la fermentation, tandis que ceux qui sont censés se trouver sur le mercure, sur la pellicule du raisin et sur la tige dont on s'est servi pour les écraser, n'ont pu produire cet effet? Cela est tout à fait inadmissible, et on ne peut

(1) *Études sur la bière*, Chap. III, p. 74.

voir ici qu'une action exercée par l'oxygène qui vivifie les germes des ferments, lesquels restent dans l'inaction tant que l'influence de ce gaz ne se fait pas sentir. C'est, du reste, ce qui se présente dans une foule de circonstances, dans lesquelles on est forcé de reconnaître que l'absence de la fermentation est due à l'absence de l'oxygène dans le liquide fermentescible.

Ce qui a induit en erreur le savant chimiste dont nous combattons en ce moment la manière de voir, c'est l'opinion préconçue qu'il s'est formée de la nature du ferment, qu'il considère comme un être essentiellement *anaérobie*, pour employer l'expression dont il s'est servi pour caractériser les êtres qui peuvent vivre sans air; ce qui nous paraît peu acceptable. S'il en était ainsi, il est bien évident que dans l'expérience de Gay-Lussac, la bulle d'oxygène introduite dans l'éprouvette, aurait dû apporter la mort plutôt que la vie, et suspendre la fermentation au lieu de la provoquer. Le résultat de cette expérience, ainsi que de celle que nous avons précédemment citée, prouve, contrairement à l'opinion de M. Pasteur, que le ferment est un être essentiellement *aérobie*, puisqu'il ne peut ni commencer à vivre, ni continuer à se développer en l'absence de l'oxygène, et qu'il tombe dans l'inaction aussitôt que ce gaz vient à lui faire défaut.

C'est, du reste, ce que confirme la pratique viticole. Dans la cuve du vendangeur, où sont entassés les raisins, la fermentation se détermine avec énergie parce que le ferment, ayant eu le contact de l'oxygène, a pu se charger de la quantité d'oxygène nécessaire à son existence; mais aussitôt que cette ressource est épuisée et qu'il se trouve plongé dans l'acide carbonique résultant de la fermentation, il devient inerte, et ne reprend son activité que lorsque le vigneron, en pénétrant dans la cuve, en chasse l'acide carbonique pour le remplacer par de l'air atmosphérique. Ce qui se passe dans la cuve du vendangeur est tout à fait semblable à ce qui se produit dans la respiration des animaux. Les globules de levûre, ainsi que les globules du sang, ont la propriété de condenser l'oxygène qui leur sert à brûler l'alcool produit dans l'acte de la fermentation, et le résultat de cette combustion est de la chaleur, aussi nécessaire à la cellule végétale qu'à la cellule animale. Par suite de cette fermentation et de cette combustion, l'acide carbonique qui prend naissance vient occuper la place de l'oxygène, et le globule ne peut se débarrasser du premier de ces gaz qu'en venant opérer au contact de l'air un échange qui est nécessaire à la continuation de son existence.

Cette manière d'envisager la question fait comprendre pourquoi l'oxygène est nécessaire à la vie du ferment, aussi bien qu'à celle de tous les êtres organisés, qui, tous, ont besoin de chaleur pour remplir leurs fonctions.

M. Pasteur admet, au contraire, que le ferment est un être d'une nature toute spéciale, qu'il diffère de tous les autres en ce qu'il n'a pas besoin d'oxygène pour vivre, et qu'il puise celui qu'il réclame, pour satisfaire aux besoins de sa nutrition et de sa respiration, dans des aliments, tels que le sucre, qu'il assimile, puis qu'il décompose.

Ce savant a fait une foule d'expériences, afin de justifier sa manière de voir; mais ces expériences nous semblent aller directement contre le but qu'il se propose, et renverser sa théorie plutôt que de l'étayer.

M. Pasteur prend deux ballons d'inégale capacité, dans lesquels il introduit la même quantité d'un liquide fermentescible, formé de 3 litres d'eau de levûre de bière à 5 pour 100 de sucre candi. La capacité du premier ballon, qu'il désigne par la lettre A, est telle, que le liquide contenu le remplit presque entièrement; en sorte que son contact avec l'air extérieur ne peut avoir lieu que par une surface très-limitée, et le liquide lui-même ne tient en dissolution qu'une très-faible quantité d'oxygène, que M. Pasteur évalue à 16^{cc}.5. Dans le ballon d'une capacité plus grande que le premier, et qu'il désigne par la lettre B, il introduit la même quantité du liquide qu'il a placé dans le ballon A, lequel se trouve ainsi en rapport avec l'air par une surface plus étendue que celle par laquelle peut avoir lieu ce contact dans l'autre ballon. Après avoir ensemencé ces deux ballons avec la même quantité de levûre, il suit la marche de la fermentation dans l'un et dans l'autre, et obtient les résultats suivants :

L'ensemencement a été fait le 21 janvier et les ballons placés dans une étuve à 25 degrés.

Ballon A, *sans air.*

Le 21 janvier, fermentation commencée; un peu de liquide mousseux est sorti du tube abducteur et recouvre le mercure. Les jours suivants, fermentation active. En examinant la levûre mêlée à la mousse qui sort sous le mercure avec l'acide carbonique, on la trouve très-belle, jeune et bourgeonnante.

Le 3 février, toujours fermentation, mais très-faible.

Le 9 février, toujours fermentation très-faible, s'accusant par de petites bulles qui s'élèvent du fond du ballon.

Ballon B, *avec air.*

Le 21 janvier, développement notable de levûre. Les jours suivants, fermentation active avec mousse abondante à la surface du liquide. Le 30 janvier plus de trace de fermentation.

Comme la fermentation durerait longtemps encore dans A, tant elle est faible et lente, et qu'elle était achevée dans B depuis plusieurs jours, le 9 février; M. Pasteur a cru devoir mettre fin à l'expérience. A cet effet il a décanté le liquide de A et de B et a recueilli les levûres sur des filtres tarés.

Le liquide du ballon B ne contenait plus de traces de sucre; celui du ballon A en contenait encore $4^{gr}.6$. Chaque ballon contenait à l origine 3 litres de liquide à 5 pour 100 de sucre; il en résulte que, dans le ballon B, il a fermenté 150 grammes et dans le ballon A $146^{gr}.4$ de sucre. Enfin les poids de la levure ont été, après dessiccation à 100 degrés :

Pour le ballon à air B	$1^{gr}.970$
Pour le ballon sans air A.....	$1^{gr}.368$

Les rapports sont 1 de levûre pour 76 de sucre fermenté dans le premier cas, et de 1 à 89 de sucre fermenté dans le second; ou, en d'autres termes, quand la levûre opère à l'abri du contact de l'air, 1 gramme de cette levûre décompose 89 grammes de sucre, tandis qu'au contact de l'air elle n'en décompose que 76 grammes; d'où M. Pasteur tire la conclusion que la levûre de bière, mise en rapport avec l'air, perd en partie sa qualité de ferment, par là même que sous le même poids elle ne peut plus décomposer la même quantité de sucre.

Cette conclusion ne nous paraît pas exacte, et elle ne ressort nullement de l'expérience que nous venons de citer. Si la fermentation est corrélative d'un acte vital, comme cela paraît évident, plus la vie du ferment sera active et plus ce dernier sera placé dans des conditions favorables à son développement et à sa multiplication, plus il devra agir avec énergie, et plus, par conséquent, son pouvoir fermentescif devra être augmenté, et c'est ce que vérifie l'expérience précédente. Dans le cas où le ferment a été mis à peu près complétement à l'abri de l'air, son existence est pénible, la fermentation est lente et s'achève avec peine; lorsqu'au contraire la fermentation a lieu au contact de l'air, elle est active, complète, et la reproduction des globules s'effectue en plus grand nombre que lorsque l'air fait défaut.

D'après cela, on serait en droit de tirer cette conclusion, contrairement à la théorie de M. Pasteur, que l'air est indispensable à la vie du ferment, et que ce dernier est un être *aérobie*, soumis à la loi commune à tous les être organisés, lesquels ont besoin d'air pour vivre. C'est du reste à quoi est conduit forcément M. Pasteur, lorsqu'il dit que les conséquences de son expérience sont les suivantes :

1° Le liquide fermentescible du ballon B, qui contenait nécessairement de l'air en dissolution, puisqu'il était en contact avec ce fluide, a fourni un poids de levûre sensiblement plus grand que celui qui ne contenait pas d'air.,

2° Le liquide fermentescible aéré a fermenté beaucoup plus rapidement que l'autre. En huit ou dix jours il ne contenait plus de sucre, tandis que l'autre, après vingt jours, en renfermait encore une quantité appréciable.

Il semble, d'après cela, que M. Pasteur aurait dû être amené à tirer de son expérience la même conclusion que celle que nous en avons déduite; mais, placé sous l'influence d'idées préconçues, il arrive à des conséquences directement contraires aux nôtres, en disant : « Quand la levûre de bière agit au contact de l'air, elle perd sa qualité de ferment et se com-

porte alors comme une moisissure, et elle ne reprend son état de ferment que lorsqu'elle se trouve à l'abri de l'air, c'est-à-dire lorsque sa vie est languissante et qu'elle a de la peine à se soutenir. »

On est étonné des conclusions auxquelles arrive M. Pasteur, lorsqu'on voit qu'il est forcé de reconnaître que la levûre est plus active au contact de l'air que lorsqu'elle agit à l'abri de ce fluide, et lorsqu'il dit : « La fermentation est corrélative tout à la fois du développement des globules et de la vie continuée de ces mêmes globules une fois formés. *Plus ces globules ont d'oxygène à leur disposition pendant leur formation, plus ils sont jeunes, translucides, turgescents, et par cela même actifs pour décomposer le sucre.*

Les expériences, et elles sont nombreuses, par lesquelles M. Pasteur essaye de justifier sa manière de voir, n'ont fait que nous confirmer de plus en plus dans l'opinion que la levûre de bière est essentiellement un être *aérobie*, et nous sommes heureux de nous trouver en conformité de sentiment avec un chimiste aussi habile que M. Schützenberger, qui pense que l'activité d'un ferment doit se mesurer à la quantité de sucre qu'il décompose dans un temps donné, et à la quantité de globules qui se produisent dans le même temps, et non pas au rapport du poids du sucre décomposé au poids du ferment produit.

Dans la réponse qu'il fait aux objections de M. Schützenberger, M. Pasteur s'exprime ainsi : « M. Schützenberger s'étonne que la fermentation puisse avoir lieu en présence de l'oxygène, si, comme je le pense, la décomposition du sucre est la conséquence de la nutrition de la levûre, aux dépens d'une combinaison oxygénée suppléant l'oxygène libre. Tout au moins, dit-il, la fermentation devrait être *ralentie*. Pourquoi serait-elle ralentie, puisque j'ai prouvé qu'en présence de l'oxygène l'*activité vitale des cellules est accrue?* Elle ne doit pas être ralentie *comme rapidité d'action;* elle doit être *affaiblie, diminuée, comme puissance*, et c'est précisément ce qui arrive. »

Cette réponse nous paraît peu satisfaisante. On a peine à comprendre que lorsque l'énergie vitale du ferment augmente, sa puisance d'action diminue. En général, quand la cause d'un phénomène augmente d'énergie, le fait par lequel il se manifeste acquiert plus d'intensité. Il paraîtrait, d'après cela, que le ferment ne serait pas soumis à cette loi générale, ainsi qu'à celle qui veut que tous les êtres organisés respirent pour pouvoir vivre. C'est ce que nous ne saurions admettre, et nous préférons croire que la définition du ferment que donne M. Pasteur, *un être qui vit sans air*, n'est pas exacte, plutôt que de penser qu'un globule organisé est soustrait aux lois qui président à toute organisation.

Du reste, tous les faits de la pratique que signale M. Pasteur, prouvent que le ferment rentre dans la loi générale, c'est-à-dire qu'il a besoin d'air pour vivre. Ainsi, lorsqu'il rappelle que, dans les distilleries bien dirigées, on a le soin d'aérer les moûts pour les mieux préparer à la fermentation, il ne fait que confirmer l'opinion qui prétend que le ferment est soumis à la loi commune, c'est-à-dire qu'il a besoin d'air pour respirer.

Telle n'est pas cependant la conclusion que M. Pasteur tire de ses nombreuses expériences, car il dit : « Les déductions de l'ensemble des faits précédents ne sauraient être douteuses pour personne. Quant à moi, je ne puis m'empêcher d'y voir *le fondement de la véritable théorie de la fermentation.* Dans les expériences que je viens d'exposer, la fermentation par la levûre, c'est-à-dire par le type des ferments proprement dits, s'est présentée à nous comme la conséquence directe d'un travail de nutrition, d'assimilation, de vie en un mot, effectuée sans gaz oxygène libre. La chaleur consommée par ce travail a dû être nécessairement empruntée à la décomposition de la matière fermentescible, c'est-à-dire au corps sucré, qui, à la manière *des corps explosifs*, dégage de la chaleur par sa décomposition. La fermentation par la levûre semble donc liée essentiellement à la propriété que possède cette petite plante cellulaire de *respirer avec l'oxygène combiné au sucre.* Sa puissance fermentescible (puissance qu'il ne faut pas confondre avec l'activité fermentescible ou l'intensité de la décomposition dans un temps donné) varie considérablement entre deux limites fixées par la plus grande ou la plus petite participation de l'oxygène libre aux actes de nutrition de la plante. Fournit-on à celle-ci une quantité d'oxygène libre aussi grande que l'exigent sa vie, sa nutrition, les combustions respiratoires; en d'autres termes, la fait-on vivre à la manière de toutes les moisissures proprement dites, *elle cesse d'être ferment*, c'est-à-dire que le rapport du poids de la plante au poids

du sucre, qui est son principal élément carboné, est du même ordre que pour les moisissures. Au contraire vient-on à supprimer pour la levûre toute influence de l'air, la fait-on développer dans un milieu sucré privé d'oxygène libre, elle s'y multiplie encore comme si l'air était présent, quoique moins activement, *et c'est alors que son caractère de ferment est le plus exalté*, c'est alors que le plus grand écart existe, toutes choses égales, entre le poids de la levûre formée et le poids du sucre décomposé. Enfin, si le gaz oxygène libre intervient, en quantités variables, on peut faire passer la puissance fermentescible de la levûre par tous les degrés compris entre les deux limites extrêmes que nous venons d'indiquer. On ne saurait mieux établir, ce me semble, que la fermentation est dans un rapport direct avec la vie, quand elle s'accomplit sans gaz oxygène libre, ou avec des quantités de ce gaz insuffisantes pour tous les actes de la nutrition et de l'assimilation (1).

D'après cet exposé de la théorie de M. Pasteur, on voit que la levûre est tout à la fois un *aérobie* et un *anaérobie*, ou plutôt que c'est un *être amphibie*, qui peut vivre tantôt en présence de l'air, tantôt en l'absence de ce fluide, mais qui se trouve mieux du premier de ces régimes, car c'est alors qu'il peut respirer librement et se développer avec rapidité. Lorsque ce dernier cas a lieu, on ne saurait admettre que l'oxygène serve à la nutrition du ferment, et il ne saurait être utilisé que pour les combustions respiratoires. Dans le cas, au contraire, où le ferment vit en l'absence de l'air, M. Pasteur ne nous fait pas connaître au moyen de quoi ces combustions s'alimentent, et cependant il faut qu'elles aient lieu ; car il faut de la chaleur pour que le travail de nutrition et d'assimilation puisse s'effectuer et que la vie puisse s'entretenir. Il admet, il est vrai, que dans ce cas la chaleur nécessaire au mouvement vital n'est pas empruntée à la combustion respiratoire, mais bien au sucre, qui, en se décomposant, produit de la chaleur à la manière des substances explosives.

Cette assimilation du sucre à une substance explosive nous semble une hypothèse fort hasardée, sinon inexacte ; car rien ne ressemble moins à ces matières qui détonnent avec violence, que le sucre, qui, par sa décomposition lente et successive, doit plutôt absorber de la chaleur qu'en dégager. Et d'ailleurs, est-il possible d'admettre que les ferments, qui ne sont que des espèces de moisissures, peuvent vivre sans air, tandis que ces dernières en réclament ? M. Pasteur avoue lui-même que les ferments possèdent, au degré le plus élevé, *le caractère propre à beaucoup de moisissures, sinon à toutes*, et que possèdent probablement toutes les cellules vivantes, à savoir, d'être tout à la fois *aérobies* et *anaérobies*, suivant les conditions où on les place.

D'après cela, le lecteur doit être fort embarrassé pour savoir si les ferments et les moisissures doivent être confondus les uns avec les autres, sous le rapport de la manière dont ils se comportent à l'égard de l'air, ou si on doit les distinguer par ce caractère que les unes ont besoin d'air pour vivre et que les autres peuvent s'en passer.

Toutes ces incertitudes disparaissent quand on adopte la théorie que nous avons proposée. Suivant nous, le ferment, comme tout être organisé, a besoin d'oxygène pour vivre, car il a besoin de produire de la chaleur, et cette chaleur ne peut être obtenue que par la combustion de l'alcool engendré dans l'acte de la fermentation organique, et ne peut avoir lieu qu'au moyen de l'oxygène condensé par les globules du ferment. Lorsque la température du milieu dans lequel se trouve placé le ferment est suffisamment élevée, il n'a plus besoin de produire de la chaleur pour vivre, et alors il continue à se développer et à se multiplier, sans avoir recours à la combustion de l'alcool, qui reste alors intact dans le liquide fermenté ; mais aussitôt que la température du milieu s'abaisse au-dessous du degré convenable à son existence, alors il tombe à l'état inerte, et ne reprend son énergie que lorsqu'il est mis en rapport avec l'air, et qu'il peut puiser dans ce fluide l'élément nécessaire à la production de la chaleur.

Si la définition du ferment donnée par M. Pasteur : *un être organisé qui possède la faculté de vivre sans air*, nous paraît inexacte, nous dirons la même chose de la manière dont il définit la fermentation en disant : *C'est un acte corrélatif de la vie et de la multiplication des glo-*

(1) *Études sur la bière*, Chap. IV, p. 20.

bules du ferment. Depuis que l'on a découvert que la fermentation pouvait se produire en l'absence de tout globule organisé, on est en droit de rejeter une définition qui suppose la préexistence de ces globules et leur reproduction au sein d'un liquide fermentescible.

Il y a déjà longtemps, car c'était en 1821, que M. Bérard, professeur de chimie à la Faculté de Montpellier, en cherchant à se rendre compte de ce qui se passe pendant la maturité des fruits, fut conduit à renfermer dans une éprouvette hermétiquement fermée et munie d'un tube de dégagement, des pommes, des poires et d'autres fruits, et il observa, dans cette circonstance, un dégagement d'acide carbonique qu'il attribua à une fermentation se produisant au sein des fruits mis en expérience. Cette conséquence était en quelque sorte forcée, car on ne pouvait attribuer le dégagement d'acide carbonique à une combustion, puisque l'air ne pouvait avoir accès dans l'éprouvette.

Ces expériences ont été reprises dans ces derniers temps par M. Pasteur et par MM. Lechartier et Bellamy, et leur ont donné le même résultat; de plus ils ont signalé la présence de l'alcool dans la pulpe des fruits qui avaient été maintenus quelque temps confinés, et mis ainsi à l'abri du contact de l'air. La réalité de l'hypothèse de M. Bérard se trouvait donc complétement établie, car il était évident que dans cette circonstance il y avait fermentation comme il l'avait supposé. Puisqu'il y avait fermentation, on était en droit de s'attèndre qu'on retrouverait dans la pulpe des fruits le ferment qui l'avait provoquée. C'est à quoi s'appliquèrent MM. Lechartier et Bellamy, mais leurs recherches furent vaines, et ils furent forcés de reconnaître qu'il pouvait y avoir fermentation sans qu'il fût possible de constater la présence du ferment qui l'avait déterminée. Ainsi, deux faits capitaux, qui avaient échappé à l'attention des chimistes qui s'étaient occupés des changements qu'éprouvent les fruits pendant leur maturation, avaient été découverts par MM. Lechartier et Bellamy, savoir: la fermentation alcoolique spontanée dans les fruits, et, en second lieu, l'absence de ferment dans la pulpe de ces fruits (1).

Cette découverte a été confirmée depuis par les expériences de M. Pasteur faites sur le même sujet, et ce savant soutient que ces faits, loin d'être contraires à sa théorie de la fermentation, viennent au contraire à son appui, et que c'est une confirmation des principes qu'il a émis au sujet du mode d'existence des ferments, car il considère la production de l'alcool qui a lieu dans cette circonstance, comme étant due à ce que la vie physique et chimique des fruits se continue dans des conditions nouvelles, semblables à celles dans lesquelles agissent les ferments. Ainsi, ajoute M. Pasteur, des fruits plongés dans l'air vivent de leur état *aérobie* et n'agissent pas comme ferments; plongés aussitôt après dans le gaz carbonique, ils vivent sous leur état *anaérobie* et deviennent sur-le-champ des ferments pour le sucre; en même temps il y a dégagement de chaleur.

On pourrait objecter à cela que la fermentation alcoolique n'attend pas pour se produire que le fruit soit plongé dans l'acide carbonique, qu'elle a lieu aussi bien lorsque le fruit vit à l'air, ainsi que le prouve une expérience bien facile à reproduire. Il suffit de suspendre dans un flacon débouché, au fond duquel on a placé de l'eau de baryte, un fruit qui vient d'être détaché de l'arbre, et on voit, par le trouble apporté dans le liquide placé au fond du vase, que le dégagement du gaz carbonique a lieu pendant tout le temps de sa maturation. Si on ne trouve pas d'alcool dans cette circonstance, c'est qu'il est brûlé par l'oxygène de l'air au fur et à mesure qu'il se produit. La seule différence qu'introduise dans cette expérience le remplacement de l'air par l'acide carbonique, provient de ce que l'alcool mis à l'abri de l'action de l'oxygène ne peut être brûlé, et se retrouve intégralement dans l'intérieur des fruits.

Pour fournir une preuve directe que c'est bien à l'influence des cellules qui agissent en cette circonstance comme le ferait un ferment, il suffit de dire que si l'on broie le fruit, et qu'on brise ainsi les cellules qui composent son parenchyme, et si à la suite de cette opération on vient à placer le fruit ainsi trituré dans un flacon contenant de l'acide carbonique, il ne se produit pas de fermentation, et par suite il ne se forme pas d'alcool, et cela doit être puisque la vie n'existe plus dans un fruit broyé.

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. LXIX, p. 366 et 466.

M. Pasteur comprenant instinctivement, que le dégagement d'acide carbonique et la production d'alcool que l'on observe dans les fruits, en l'absence de tout globule de ferment, porte un coup mortel à sa théorie, cherche à le détourner : « Je pense, avait-il dit, qu'il n'y a jamais fermentation alcoolique sans qu'il y ait simultanément organisation, développement, multiplication de globules, ou vie poursuivie, continuée, de globules déjà formés. » Et comme bien évidemment, dans un fruit détaché de l'arbre, il ne peut y avoir multiplication de cellules, notre savant chimiste se retranche derrière cette considération que la fermentation qui se produit dans ce cas, n'est pas ce qu'on peut appeler une vraie fermentation, que c'est une fausse fermentation, et qu'il n'y a de fermentation *proprement dite* que celle qui est déterminée par l'influence des globules de ferment.

Nous sommes fâché de ne pouvoir, dans cette circonstance partager, l'opinion de M. Pasteur. Pour nous, toute réaction chimique qui, sous l'influence de la force vitale, dédouble le sucre en alcool et acide carbonique, est une fermentation alcoolique, de même que la réaction qui le transforme en acide lactique ou en acide butyrique est une fermentation lactique ou butyrique, quelle que soit la cause qui les détermine. La fermentation qui se produit dans la cave du vendangeur n'est que la continuation de celle qui s'opère dans la grappe suspendue au cep qui la porte. Ce qui le prouve jusqu'à l'évidence, c'est que la grappe de raisin détachée du cep et introduite dans un flacon que l'on tient hermétiquement fermé, dégage de l'acide carbonique et de l'alcool dans le rapport en poids de 88 à 92, ce qui est le véritable caractère d'une fermentation alcoolique. A la vérité, on ne trouve pas de globules de ferment dans le jus de la grappe qu'on vient d'écraser, mais ces globules ne tardent pas à apparaître, ainsi que s'en est assuré M. Fremy, qui dit à ce sujet. « Comme tous les organismes en voie de développement, le ferment alcoolique peut se présenter sous les formes les plus diverses; il existe déjà, mais à l'état insaisissable, dans le grain de raisin que l'on fait sortir du fruit par la pression et qui paraît clair; bientôt il apparaît sous l'aspect de petits corpuscules microscopiques très-ténus; prenant ensuite un nouveau développement, il se précipite au fond des liqueurs avec une forme bien connue des grains de levûre. J'ai examiné bien souvent au microscope le suc et le parenchyme des fruits avant ou après leur fermentation, et j'affirme que j'y ai trouvé une quantité innombrable de corpuscules qui présentent toute l'apparence de ferments organisés. »

L'on voit, d'après cette citation, que la fermentation intra-cellulaire n'est pas la conséquence immédiate de la fonction biologique de la cellule vivante, qu'il y a un intermédiaire qui est la sécrétion de la cellule, qui, à la longue, s'organise sous forme de ferment, lequel provoque le dédoublement du sucre.

D'ailleurs, les globules de ferment ont été découverts dans les fruits confinés, mis ainsi à l'abri du contact de l'air, par MM. Lechartier et Bellamy, qui ont reconnu très-nettement, après une période d'arrêt dans le dégagement d'acide carbonique, la présence de globules de ferment dans le parenchyme de ces fruits. A la vérité, M. Pasteur attribue cette présence à des germes qui, après s'être déposés à la surface du fruit, auraient pénétré dans son intérieur.

Nous devons déclarer que cette pénétration nous paraît bien difficile, et qu'elle ne saurait avoir lieu dans le cas où l'enveloppe du fruit est demeurée intacte, et nous avons cherché bien longtemps, sans le découvrir, le tunnel par lequel les germes auraient dû passer pour parvenir jusqu'à l'intérieur de la pulpe.

Ainsi donc, l'air dans lequel se trouvent placés les fruits que l'on fait mûrir au fruitier ne s'oppose aucunement à ce que la fermentation alcoolique se produise, car l'air est nécessaire à la vie du ferment ainsi qu'à celle de tous les êtres organisés. C'est, du reste, l'opinion du docteur Brefeld, qui s'exprime ainsi dans un mémoire qu'il a présenté en 1873 à la Société physico-médicale de Wurzbourg : « Des expériences que je viens de décrire, il résulte sans aucun doute *que la levûre ne peut pas s'accroître sans oxygène libre.* L'hypothèse de M. Pasteur, que la levûre, contrairement à tous les autres organismes vivants, peut vivre et s'accroître aux dépens d'oxygène combiné, manque de tout fondement effectif, de toute base expérimentale. Comme, en outre, d'après la théorie de Pasteur, c'est précisément sur la propriété de la levûre de bière de pouvoir vivre et s'accroître aux dépens d'oxygène combiné que repose

le phénomène de la fermentation, il en résulte que toute sa théorie, qui jouit d'un acquiescement si général, *est devenue insoutenable; elle est tout simplement inexacte.* »

M. Pasteur répond à cela qu'il ne saurait contester l'exactitude des expériences de M. Brefeld, qu'elles sont exactes parce qu'il les a entreprises avec de la levûre jeune, qui possède encore toute son énergie, et qui, dans ce cas, a besoin d'oxygène libre pour vivre; mais, si, au lieu d'avoir employé de la levûre fraîche d'origine, il eût opéré avec de la levûre vieille et affaiblie, il aurait constaté que le ferment peut vivre sans oxygène libre. Ainsi, d'après M. Pasteur, le ferment, cet être qui, dans le principe, doit être considéré comme un *être aérobie*, devient par la suite du temps et par l'exercice même de ses fonctions, un *être anaérobie*, et que c'est alors seulement qu'il entre en pleine possession de ses facultés de ferment.

Du reste, M. Pasteur, qui prétend que le docteur Brefeld s'est rangé à son opinion, paraît au contraire partager la manière de voir de ce dernier, lorsqu'il dit dans une note de son ouvrage (page 308) : « Il importe de remarquer que dans la fermentation de l'eau sucrée pure par la levûre, l'oxygène dissous dans l'eau au début, et celui que les globules de la levûre ont pu fixer par leur contact avec l'air, ont une influence considérable sur l'activité de la fermentation. En effet, vient-on à faire passer un fort courant d'acide carbonique dans l'eau sucrée dans laquelle on a délayé de la levûre, la fermentation est des plus lentes, des plus pénibles, et les nouvelles cellules de levûre, formées en petit nombre, prennent des formes bizarres, monstrueuses. Cela devait être, puisque nous avons vu que la levûre, lorsqu'elle est déjà un peu vieille, ne peut plus provoquer la fermentation d'un liquide fermentescible muni de tous les principes nutritifs de la levûre, si ce liquide est privé d'air. »

Un autre savant allemand, M. Traube, chimiste de Berlin, conteste les résultats obtenus par le docteur Brefeld, mais il s'accorde avec ce dernier pour rejeter la doctrine de M. Pasteur. L'assertion du docteur Brefeld est erronée, dit M. Traube, mais s'ensuit-il que la doctrine de M. Pasteur soit exacte? Nullement, les résultats de mes expériences démontrent *que cette doctrine n'est pas fondée.*

M. Traube, tout en croyant que la vie de la levûre est possible sans la présence de l'air, est forcé de reconnaître que, dans ces conditions, elle est pénible, imparfaite, et qu'on n'obtient dans ce cas que des commencements de fermentation. Sans rechercher les causes de cette particularité, le savant chimiste de Berlin termine en disant : « La conclusion de M. Pasteur, que la levûre, en l'absence de l'air, peut prendre au sucre l'oxygène nécessaire à son développement est erronée, car son accroissement s'arrête, même quand la plus grande partie du sucre est encore indécomposée. *Ce sont les corps albumineux mélangés que la levûre à l'abri de l'air emploie pour son développement.*

M. Pasteur croit pouvoir objecter à cette manière de voir de M. Traube les expériences au moyen desquelles il est parvenu à établir que des fermentations dans lesquelles il a supprimé les matières albuminoïdes, peuvent se continuer et s'achever dans un milieu purement minéral et à l'abri du contact de l'air.

Nous nous proposons d'examiner la valeur de cette objection, mais auparavant nous voulons faire connaître l'interprétation des faits que présente la fermentation, et que M. Traube explique de la manière suivante : « Rien ne s'oppose à supposer que le protoplasma des cellules végétales est lui-même, ou bien renferme, un ferment chimique produisant la fermentation alcoolique du sucre : son efficacité paraît se rattacher à la présence de la cellule, parce que jusqu'ici on n'a trouvé aucun moyen de l'isoler des cellules sans le décomposer. En présence de l'air, ce ferment oxyde le sucre en fixant sur lui l'oxygène; à l'abri de l'air, il le décompose en transportant l'oxygène d'un groupe d'atomes de la molécule du sucre sur d'autres atomes, en donnant d'un côté son produit de réduction de l'alcool, et de l'autre un produit d'oxydation, de l'acide carbonique. »

Il y a longtemps que nous admettons que tout ferment est un produit de sécrétion des cellules, et sous ce rapport nous sommes en conformité d'opinion avec M. Traube; mais nous différons complétement de manière de voir au sujet du mode d'action qu'exerce le ferment sur le sucre. Cette action se borne, suivant nous, à dédoubler le sucre en deux principes qui le composent, l'alcool et l'acide carbonique, et à brûler le premier au moyen de

l'oxygène qu'il emprunte à l'air, ou qui se trouve en dissolution dans le liquide, pour produire la chaleur nécessaire à son évolution. Tous les faits semblent confirmer une manière de voir qui rend compte de l'emploi du sucre que l'on trouve répandu en si grande abondance dans le règne végétal et dans le règne animal.

Cette interprétation ne paraît pas satisfaire M. Pasteur, qui reproduit dans son récent ouvrage l'opinion qu'il professe depuis un grand nombre d'années, laquelle consiste à ne voir dans le sucre qu'une matière alimentaire propre à fournir le carbone et l'oxygène nécessaires au développement de la levûre. Pour appuyer cette théorie, M. Pasteur place le ferment dans un milieu minéral auquel il ne peut emprunter le carbone qu'au sucre avec lequel il est en rapport. Dans ces conditions, le ferment peut parfaitement vivre et se multiplier. Le liquide fermentescible dont M. Pasteur fait usage est composé de la manière suivante :

Dans un flacon contenant de l'eau pure, il introduit :

Sucre candi pur.....	100 grammes.
Cendres pures de levûre	1 —
Tartrate d'ammoniaque.....	0gr.1

auxquels il ajoute une trace de levûre fraîche et lavée, de la grosseur d'une tête d'épingle, et qui, à l'état frais, perd 80 pour 100 de son poids à 100 degrés. Dans ces conditions, le flacon ayant été déposé dans une étuve convenablement échauffée, laisse dégager, après vingt-quatre à trente-six heures de séjour à l'étuve, quelques bulles d'acide carbonique qui prouvent que la fermentation a commencé. Au bout de quelque temps un dépôt se forme au fond du vase, et ce dépôt examiné au microscope se présente avec toutes les apparences d'une belle levûre fraîche.

Cette expérience prouve donc que la levûre de bière peut se reproduire et bourgeonner, vivre et se nourrir dans un milieu qui ne peut lui fournir de l'azote qu'au moyen des sels ammoniacaux, d'où on doit tirer la conclusion que la levûre est capable de faire à la fois l'analyse de ces sels et en même temps de faire la synthèse des matières albuminoïdes.

Le sucre n'est pas nécessaire pour que le ferment puisse se multiplier, et M. Pasteur a pu le supprimer et voir cependant le ferment se reproduire. Dans ce cas, la fermentation alcoolique n'a pas lieu, mais la quantité de levûre qui se produit est fort sensible et peut même être constatée au moyen de la balance.

Ces expériences prouvent combien est grand le pouvoir analytique et synthétique que possède la levûre, puisqu'il lui permet de décomposer les substances minérales et organiques, et d'aller y puiser ainsi les principes constitutifs de ses tissus. Ceci nous conduit à nous demander si la levûre de bière ne pourrait pas se développer dans un milieu purement minéral, et pour répondre à cette question nous avons institué l'expérience suivante :

Dans un flacon contenant de l'eau pure, nous avons introduit :

Carbonate de chaux.....	50 grammes.
Phosphate d'ammoniaque.....	1 —
— de magnésie.....	1 —
— de potasse	1 —
Sulfate d'ammoniaque.....	0gr.5

Après avoir porté à l'ébullition le flacon contenant ce mélange, afin de détruire les germes étrangers qu'il pouvait renfermer, et après avoir laissé refroidir, nous l'avons ensemencé avec une petite quantité de levûre fraîche dont le poids était de 2gr.173 et qui représentait 0gr.077 de levûre sèche.

Après avoir porté le ballon qui contenait notre liquide ensemencé, dans une étuve dont la température était maintenue à 30 degrés, nous n'observâmes pas, pendant toute la durée du séjour du ballon dans l'étuve, de mouvement dans la masse du liquide; seulement, au bout de quinze jours, durée de l'expérience, nous remarquâmes, à la surface du carbonate de chaux qui s'était déposé au fond du vase, une couche de matière grise dont nous cherchâmes à déterminer la nature. Après avoir décanté le liquide surnageant, nous recueillîmes sur un filtre le carbonate de chaux mélangé à la matière qui le recouvrait à l'origine, et, après avoir dissous ce carbonate dans l'acide chlorhydrique, nous pûmes reconnaître, au moyen du microscope,

que cette matière était organisée et formée de globules sphériques ayant la plus grande analogie avec les globules de la levûre de bière. Ces globules qui s'étaient réunis au fond du vase dans lequel nous opérions, après avoir été recueillis sur un filtre taré, puis desséchés à 100 degrés, nous ont présenté un poids de 0gr.170 de levûre sèche correspondant à un poids de 3gr.919 de levûre humide. Cette levûre, introduite dans un flacon contenant de l'eau de levûre sucrée, a déterminé immédiatement sa fermentation. D'après cela, nous ne pûmes douter que ce ne fût de la levûre semblable à celle qui avait servi à l'ensemencement, qui s'était multipliée de manière à présenter un poids double de celui qui avait été introduit à l'origine.

Ce résultat aurait pu nous surprendre si nous ne l'avions en quelque sorte prévu. Nous ne voyons pas, en effet, la raison pour laquelle le ferment qui peut décomposer les sulfates, les phosphates, les azotates pour s'emparer du soufre, du phosphore, de l'azote que contiennent ces sels, ne pourrait pas exercer la même action sur les carbonates et faire servir le carbone qui entre dans leur composition à la constitution de ses tissus. D'ailleurs, ce fait nous l'avions soupçonné avant de l'avoir vérifié, ayant eu l'occasion d'observer à plusieurs reprises que des flacons contenant de l'azotate de potasse en dissolution, et que l'on avait laissés au contact de l'air pendant quelque temps, avaient permis le développement de végétaux cryptogamiques, dont les germes avaient été déposés par l'air, à la surface d'une dissolution qui avait pu leur fournir les principes minéraux nécessaires à leur développement. Des flacons contenant du phosphate d'ammoniaque en dissolution, et qui étaient restés quelque temps débouchés, avaient donné lieu à la même observation. Ce qui avait contribué à diminuer notre surprise, c'est que nous savions que des graines placées dans du sable dépourvu de toute substance organique, et arrosées avec de l'eau contenant en dissolution des carbonates, des azotates, des phosphates et des sulfates, pouvaient non-seulement germer, mais parcourir les diverses phases de leur évolution, sans avoir pu puiser, dans le sol artificiel où on les avait placées, d'autres éléments de nutrition que ceux que les sels minéraux avaient pu leur fournir.

Le fait capital que nous venons de signaler, prouve que le ferment est capable de fabriquer de toute pièce les substances protéiques nécessaires à sa constitution, et l'expérience de M. Pasteur, par laquelle il cherche à établir que le ferment n'a point besoin d'albumine pour se développer, puisqu'il peut se multiplier dans un milieu qui ne contient que des substances minérales, n'est nullement une preuve de ce qu'il avance, puisque, à défaut d'albumine toute formée, le ferment peut en produire à l'aide des éléments qui se trouvent à sa disposition. Cette expérience établit encore mieux qu'on ne l'avait fait jusqu'ici la relation qui existe entre le monde minéral et le monde organisé, en ce qu'elle nous apprend comment la matière inerte peut être entraînée dans la circulation de la vie, et nous démontre en même temps combien est énergique la force à la fois analytique et synthétique qui parvient à vaincre l'affinité qui unit les éléments entrant dans la composition des substances minérales, pour les faire servir à la constitution des tissus nécessaires à l'exercice des fonctions vitales.

Les expériences de M. Pasteur nous avaient appris que la force vitale dont est animé le ferment, exerce son action décomposante lorsque le sucre ou l'acide tartrique se joint à quelques sels minéraux; l'expérience dont nous venons de faire connaître les résultats prouve, que les substances organiques ne sont pas indispensables et que les substances minérales peuvent suffire à l'être organisé pour constituer les matières dont il se nourrit, aussi bien lorsqu'il se présente sous forme d'un végétal dont l'organisation est fort complexe, que lorsqu'il se réduit à une simple cellule. Nouvelle preuve de l'analogie qui existe entre la levûre de bière, les moisissures et les végétaux de l'ordre le plus élevé.

Du reste, ce mode d'action, qui est commun au globule de ferment et à la plante de l'organisation la plus élevée, n'a pas échappé à la sagacité de M. Pasteur, qui dit dans son ouvrage : « Les expériences précédentes sur la génération des ferments organisés dans des milieux minéraux, compsés comme nous l'avons dit, ont un grand intérêt physiologique. Elles démontrent, entre autres résultats, que les matières protéiques des levûres peuvent prendre naissance par l'activité vitale des cellules, mettant en œuvre des substances hydrocarbonées hors de l'influence de la lumière ou de l'oxygène libre (ou avec le concours de l'oxygène

libre s'il s'agit de moisissures aérobies), avec des sels ammoniacaux, des phosphates, et des sulfates de potasse et de magnésie. On pourrait admettre à la rigueur qu'un effet semblable se produit dans les plantes supérieures. Quel motif sérieux pourrait-on invoquer, dans l'état actuel de la science, pour ne pas considérer cet effet comme général? Il ne serait pas illogique d'étendre les résultats dont nous parlons à toutes les plantes et de croire que les matières protéiques des végétaux, et peut-être même celles des animaux, se forment exclusivement par l'activité des cellules agissant sur les sels ammoniacaux, les sels minéraux de la sève ou du plasma du sang et les matières hydrocarbonées, dont la formation dans les végétaux supérieurs exigerait seule le concours des forces chimiques de la lumière verte. »

Ces conclusions auxquelles arrive M. Pasteur, nous les adoptons d'autant plus volontiers que nous les avons développées dans un Mémoire qui a paru dans le *Moniteur scientifique* (numéro d'octobre 1875); seulement nous n'admettons pas que les substances hydrocarbonées aient besoin pour se produire de l'influence de la lumière et de la matière verte, car nous voyons ces substances se former en grande quantité sans que l'intervention de ces deux agents soit nécessaire. Ainsi, pour n'en citer qu'un exemple bien connu, le sucre et la mannite se trouvent dans les champignons qui se sont développés dans l'obscurité et en l'absence de toute matière verte ou chlorophylle.

Sauf cette restriction, nous adhérons complétement à la manière de voir de M. Pasteur, et nous dirons avec lui : La formation des matières protéiques est indépendante de la réduction du gaz carbonique sous l'influence de la lumière, réduction à laquelle nous ne croyons pas. Ces matières se forment sur place, dans les cellules mêmes, par une copulation entre les matières charriées par la sève, et les phosphates de potasse et de magnésie et les sels d'ammoniaque. Les lois qui président à la formation des plus simples moisissures sont les mêmes que celles qui président au développement des végétaux de l'ordre le plus élevé.

En dehors des considérations philosophiques que nous venons d'exposer, et dont M. Pasteur n'a pas le mérite de l'invention, car nous les avons abordées avant lui, en leur donnant tout le développement que mérite un pareil sujet, dans le Mémoire que nous avons cité, l'ouvrage de M. Pasteur ne renferme rien de bien nouveau au point de vue théorique, car il n'est que la reproduction des doctrines et des théories qu'il avait résumées en disant : La fermentation est une opération physiologique placée sous la dépendance d'un être organisé qui peut vivre sans air, qui se nourrit de sucre qu'il digère et dont les résidus de la digestion constituent l'alcool que l'on trouve dans les liqueurs fermentées et l'acide carbonique qui se dégage dans l'air, et que d'ailleurs cet être organisé, cause première de la fermentation, existe en germe dans l'atmosphère, d'où il se dépose sur les substances qui peuvent servir à sa nutrition.

A cette théorie nous opposons celle que nous avons longuement développée, en nous appuyant sur des faits incontestables et que l'on peut résumer dans les propositions suivantes ;

1° La fermentation n'est point un phénomène spécial, c'est une opération générale due à l'intervention de la force vitale, et dont la nature se sert toutes les fois qu'elle a besoin de modifier les substances qui entrent dans la composition des corps organisés. La cellule vivante est le point de départ de toute fermentation, en ce sens que c'est elle qui sécrète les liquides qui jouissent de la propriété de réunir ou de dissocier les éléments des corps.

2° La fermentation alcoolique est un cas particulier dans lequel le sucre est dédoublé en alcool et acide carbonique, le premier de ces corps ayant pour but de fournir le combustible qui doit servir à la production de la chaleur nécessaire à l'entretien de la vie de la cellule.

3° Il n'y a point d'être anaérobie; tous les êtres ont besoin d'air pour vivre, car ils ont besoin de respirer pour produire la chaleur qui leur est nécessaire, et le ferment éprouve ce besoin plus que tout autre; aussi a-t-on observé qu'il respire plus activement que les poissons, et autant, toute proportion gardée, que les animaux à sang chaud.

4° Le ferment ne se nourrit pas de sucre, mais bien d'albumine qu'il peut fabriquer de toute pièce avec les éléments des substances avec lesquelles il se trouve en rapport, quand le liquide dans lequel il est plongé ne lui en fournit pas de toute formée.

5° Les ferments, n'existent pas dans l'air : les germes qui s'y trouvent quelquefois et qui jouent le rôle de ferments ne sont que des causes accidentelles, tandis que les ferments véritables sont des sécrétions produites dans l'organisme qu'ils doivent modifier.

6° Il n'y a point de différence à établir entre les ferments et les moisissures; ce sont les uns et les autres des productions végétales, ayant la même manière de vivre, soumis aux mêmes lois de développement et opérant la même nature de modifications sur les corps avec lesquels ils se trouvent en rapport.

Nous avons cru devoir mettre en regard de la théorie de M. Pasteur, la doctrine que nous professons au sujet de la fermentation, parce que nous pensons que dans un avenir prochain la question recevra une solution dans un sens ou dans l'autre. Les chimistes et les physiologistes ont, en effet, trop d'intérêt à connaître la cause des modifications qui se produisent dans l'économie vivante; il leur importe trop de savoir à quelle source s'alimente la chaleur animale, pour mettre en doute que la solution de ces importants problèmes ne soit bientôt donnée, et alors chacun sera en droit de venir réclamer la part à laquelle il croit avoir droit, pour avoir contribué au progrès de la science et au bien-être de l'humanité, seule récompense sur laquelle doit compter le véritable ami et observateur de la nature.

ÉTUDE HISTORIQUE ET CHIMIQUE

POUR SERVIR A

L'HISTOIRE DE LA FABRICATION DU ROUGE TURC OU D'ANDRINOPLE

ET A LA THÉORIE DE CETTE TEINTURE (1)

Par Théodore Chateau

Chimiste, membre correspondant des Sociétés industrielles de Mulhouse, d'Amiens, d'émulation de la Seine-Inférieure, des sciences de Lille, etc.

§ LXXXI

OPINION DE M. JENNY (1869) (2)

« En 1869, M. Jenny a présenté à la Société industrielle de Mulhouse un Mémoire sur la *Théorie de la fabrication du rouge d'Andrinople*, mémoire qui a été l'objet d'un rapport ou M. Schœffer a conclu avec beaucoup de réserves. Quoi qu'il en soit, on verra néanmoins que le travail de M. Jenny, dont nous ne donnons que les faits les plus saillants, est d'un chimiste praticien sérieux.

« *Lessivage.* — La première opération qu'on fait subir aux tissus destinés à être teints en rouge turc a pour but de les débarrasser de certaines impuretés qui ont été successivement introduites dans la filature et le tissage.

« On réalise cette purification au moyen d'une macération dans l'eau tiède : les substances salines sont ainsi dissoutes et les matières amylacées transformées en glucose par la fermentation qui ne tarde pas à s'établir dans le sein de la masse, surtout lorsque, par le flambage, on n'a pas détruit les germes des ferments qui se trouvent sur les tissus écrus.

« Après avoir enlevé les matières amylacées provenant du parement, on passe les tissus dans une dissolution alcaline bouillante, pour en faire disparaître les corps gras et résineux; l'emploi de la chaux et du savon de résine, usité, comme on sait, dans le blanchiment des tissus de coton, doit être rejeté lorsqu'il s'agit de tissus à teindre en rouge turc.

---

(1) Suite et fin. — Voir *Moniteur scientifique*, année 1876, janvier, p. 7; février, p. 152; mars, p. 301 avril, p. 401; mai, p. 500; juin, p. 547; août, p. 786, et septembre, p. 965.

(2) Nous extrayons cette théorie du *Moniteur de la teinture*, de M. Gouillon.

« *Huilage.* — On emploie pour cette opération un mélange de carbonates alcalins, de bouse de vache et d'huile tournante.

« Le carbonate de potasse doit être préféré au carbonate de soude dans les pays chauds, parce qu'il est hygrométrique, condition utile pour la bonne réussite de l'opération; dans les pays humides, comme l'Angleterre, on emploie le carbonate de soude; un mélange des deux sels paraît avantageux d'une façon générale.

« La bouse de vache agit sans doute de deux façons : la matière azotée mucilagineuse qu'elle renferme (bubuline de M. Morin) se gonfle considérablement dans les carbonates alcalins, elle favorise donc l'état d'émulsion de l'huile; d'autre part, la putréfaction de cette bouse amène un dégagement carbonique dont nous verrons plus tard l'utilité.

« L'huile exclusivement employée dans nos pays est l'huile d'olive; elle doit être *tournante*, c'est-à-dire qu'au contact des solutions alcalines, elle doit former une émulsion persistante : cette propriété est due à la présence dans l'huile tournante d'une quantité plus ou moins forte d'acides gras, qui forment avec les alcalis une masse gélatineuse dont la consistance maintient en suspension les plus fines particules huileuses.

« Tous les procédés (c'est M. Jenny qui parle) proposés pour rendre les huiles tournantes ont pour but de dédoubler les glycérides de cette huile et de mettre les acides gras en liberté.

« L'acide margarique s'émulsionne avec une extrême facilité, même avec du carbonate de potasse à 1 degré; il doit donc être considéré dans une huile comme plus avantageux que l'acide oléique. » — (Alors pourquoi, plus loin, l'auteur fait-il intervenir de préférence la formation d'*oléate* d'alumine?)

« L'état d'émulsion d'une huile permet de répandre celle-ci sur la fibre aussi uniformément qu'on le désire.

« *Étendage.* — Les tissus chargés du bain d'huile sont exposés à l'air pour les sécher. Cette dessiccation doit se faire à une basse température; elle a pour but d'éloigner l'eau qui, autrement, permettrait plus tard à l'huile de se séparer superficiellement et de se détacher dans les opérations suivantes : dans cette opération, les carbonates se transforment en bicarbonates; l'acide carbonique provient en partie de l'air, en partie de la putréfaction de la bouse de vache.

« *Dessiccation à air chaud.* — Le but de cette opération est de dégager l'huile de son enveloppe émulsive (gélée d'acides gras, savon, mucilage de la bouse) et de lui permettre de pénétrer dans la fibre et de l'imprégner peu à peu; il est important que la mise en liberté de l'huile se fasse lentement et progressivement. On doit donc tenir compte des faits suivants : la séparation de l'huile a lieu, parce que la gelée fournie par les acides gras avec les carbonates alcalins prend, sous l'influence d'une augmentation de température, une consistance assez fluide pour permettre aux globules d'huile de monter à la surface et de se séparer; l'huile qui se sépare ainsi n'est plus capable de s'émulsionner, elle ne renferme plus d'acides gras libres.

« Les gaz (acide carbonique), en se dégageant à travers l'émulsion, favorisent la séparation de l'huile; comme ils n'agissent qu'après que les alcalis sont saturés, la séparation de l'huile est plus rapide avec les lessives faibles qu'avec les lessives concentrées.

« La quantité d'huile séparée est plus abondante avec les lessives concentrées qu'avec les lessives faibles, à une température élevée qu'à une température basse, après douze heures qu'après un laps de temps moindre, avec les alcalis caustiques qu'avec les alcalis carbonatés, avec la potasse qu'avec la soude.

« Le savon formé dans la réaction joue un rôle important dans la séparation de l'huile, car il a un pouvoir émulsif considérable.

« Les *bains blancs* continuent l'action du bain d'huilage; on doit donc les multiplier jusqu'à ce que les acides gras aient été complétement saponifiés, que toute l'huile ait pénétré dans la fibre et que l'excès de savon ait été enlevé.

« Plusieurs chimistes ont émis l'opinion que l'huile ne joue un rôle dans la teinture en rouge turc que parce qu'elle s'oxyde à la surface des tissus, et que cette huile oxydée, dans des con-

ditions spéciales, possède la propriété de fonctionner comme mordant. M. Jenny combat cette manière de voir et s'est, dit-il, assuré, par des expériences directes, que l'huile ne s'oxyde qu'en des proportions très-faibles et tout à fait insuffisantes pour qu'on puisse leur attribuer un rôle important.

« S'il s'agit donc uniquement de déposer une certaine quantité d'huile à la surface du tissu, ne pourrait-on pas avoir recours à d'autres procédés plus rapides et plus économiques? La nécessité d'employer des carbonates alcalins a été constatée de tous temps : ce sel agit en modifiant la fibre physiquement et la rend plus apte à se combiner aux matières colorantes.

« *Mordançage.* — Les solutions neutres des sels d'alumine se décomposent au contact de la fibre; il y a dialyse. L'alumine se précipite à la surface du tissu, l'huile s'opposant à ce qu'elle pénètre dans la fibre; le savon, dont on ne peut, malgré des lavages répétés, débarrasser complétement le tissu, détermine la formation d'*oléate d'alumine.* Le tannin, les phosphates, favorisent la décomposition de l'alun.

« *Teinture.* — L'alizarine et la purpurine ont pour la teinture en rouge d'Andrinople une valeur égale; mais la purpurine, étant plus soluble que l'alizarine, se fixe rapidement, tandis que l'alizarine n'agit que grâce à la présence du tannin, qui est un excellent dissolvant de cette matière colorante.

« Le sang qu'on ajoute fréquemment dans le bain de teinture le débarrasse, par son albumine, des matières résineuses et brunes qui ternirait la laque (1). La craie n'agit absolument qu'en neutralisant les acides contenus dans la garance. L'alumine et son oléate se saturent de matières colorantes. La masse est à son maximum d'intensité et de vivacité à 50 et 60 degrés; la puissance absorbante de l'alumine diminue à partir de cette température; mais il est nécessaire de monter jusqu'à l'ébullition pour déterminer la transformation de l'alumine en métalumine, qui résiste beaucoup mieux à l'action des corps gras qui sont utilisés pour l'avivage.

« *Avivage.* — Le but de cette opération est d'éliminer de la laque toutes les matières étrangères, de saponifier une notable quantité d'huile et de débarrasser aussi le tissu du toucher gras qu'il possède jusqu'à ce moment, de réduire au moyen du sel d'étain les corps bruns qui disparaissent alors à l'état soluble, de remplacer une partie de l'alumine par de l'oxyde stannique.

« Dans ces avivages, de l'alizarine est mise en liberté, elle se dissout dans l'huile qui adhère aux tissus et qui, se saturant ainsi de couleur, ajoute sa masse à celle de la laque.

« *Conclusion.* — On a sur le tissu une combinaison d'acides gras, d'alumine, de chaux (2), d'acide stannique, de purpurine et d'alizarine. Cette combinaison est pénétrée et protégée par une huile complétement neutre et saturée d'alizarine pure. La laque est déposée dans la fibre de telle sorte qu'elle présente à l'œil toute la vivacité et tout le feu qu'il est possible de lui donner. »

§ LXXXII

OPINION DE M. WARTHA (1872) (3)

En poursuivant des travaux entrepris sur la marche de la teinture en rouge turc, M. Wartha serait parvenu à constater que :

« Le feu tout particulier qui distingue les articles garancés, teints en rouge turc, repose

---

(1) Si le sang n'a que ce rôle d'agent clarificateur de bain de garance, pourquoi lorsqu'on fait usage d'*alizarine artificielle*, emploie-t-on encore le sang ou autre matière albumineuse?

(2) Si, d'une part, la craie n'agit que pour neutraliser les acides contenus dans la garance, et de l'autre, qu'il n'y ait que l'alumine libre, l'oléate d'alumine et l'huile neutre qui se saturent de matières colorantes, comment M. Jenny explique-t-il la présence de la chaux dans la combinaison complexe colorée qui, d'après lui, se dépose sur le tissu?

(3) *Chemisches Centralblatt*, 1872, n° 6, et *Technologiste*, 1873, t. 33, p. 61.

sur une combinaison particulière d'un acide gras avec l'alizarine, combinaison qui n'adhère pas bien fortement à la fibre, et qu'on peut extraire par les essences de pétrole et l'éther.

« Si on évapore la solution, pétrolée ou éthérée, on obtient une matière grasse d'un rouge écarlate, plein de feu, qu'on ne parvient à décomposer que par une lessive concentrée de potasse, ou en la fondant avec la potasse, et alors elle présente les réactions caractéristiques de l'alizarine. La matière extraite a perdu tout son feu, le ton qu'elle a pris se rapproche plutôt du rouge cerise, et ressemble complétement aux couleurs garances produites simplement par les mordants d'étain. »

M. Wartha, dont l'opinion et les expériences se rapprochent de celle de MM. Persoz, Weisgerber et Schützenberger sur le rôle de la matière grasse dans la fabrication en rouge turc, prépare l'alizarine pure par l'application du procédé décrit ci-dessus. (Suit la description de ce procédé.)

§ LXXXIII

EXPÉRIENCES ET OPINION DE M. A. MULLER, DE ZURICH (1872) (1)

Le mode de préparation de l'alizarine de garance pure indiqué par M. Wartha a servi à M. A. Muller, en y apportant quelques légers changements, à résoudre (d'après lui) la question de la solidité et de la permanence dans la couleur des tissus teints en rouge turc.

En répétant les expériences de M. Wartha, M. A. Muller a été frappé de la différence de temps qu'exige la solution de la matière colorante dans le bain d'épuisement (essence de pétrole ou éther) sur des tissus provenant de divers établissements de teinture en rouge turc. Un examen approfondi lui a fourni ce résultat, aussi intéressant qu'inattendu, que le temps de la déteinte n'est pas modifié en quoi que ce soit par les proportions variables de l'alizarine, mais est directement proportionnel à la résistance de la couleur, à la lumière, à la soude, aux savons, aux acides et aux agents d'oxydation (chlorure de chaux, permanganate de potasse, etc.), et que cette résistance, sans nul doute, dépend de la méthode de mordançage. — En poursuivant ce genre de recherches, M. Müller a trouvé que plus une étoffe teinte en rouge turc renferme d'alumine, plus la couleur est susceptible de résister de temps à l'action du mélange de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, et réciproquement, tandis que les tissus colorés que l'on peut dépouiller plus ou moins par l'éther de la combinaison rouge bien connue de l'alizarine et de la matière grasse, se montrent ainsi moins solides et moins bon teint.

M. Müller ne prétend en aucune façon soutenir que l'emploi d'une proportion plus forte d'huile dans le mordant enlève de la solidité à la teinture; mais il croit voir dans ses expériences la démonstration que l'huile ne sert, dans la production du rouge, que lorsqu'elle est portée complétement à cet état encore inconnu qu'on appelle l'état d'oxydation, sous lequel elle ne se dissout plus dans l'éther, mais que, par un reste d'acide gras non saponifié, il se peut bien que l'huile agisse, surtout à la lumière, très-désavantageusement sur l'alizarine.

Pour apporter quelques preuves dans cette direction, M. Müller a pris des poids égaux des étoffes mises en expérience, ou des tissus du même compte de fils, ou bien aussi des bandes des mêmes dimensions qu'il a introduites dans le bain d'extraction, composé avec 10 volumes d'alcool à 96° centésimaux et 1 volume d'acide chlorhydrique d'un poids spécifique de 1.18. — Le mélange, dont il faut employer de fortes quantités, a été chauffé avec lenteur au bain-marie jusqu'à environ 50° centigrades. — On n'a pas tardé à voir, tantôt l'un, tantôt l'autre, des échantillons blanchir, et on a noté enfin le temps écoulé depuis le moment où on les a plongés jusqu'à celui où il y a eu décoloration complète, c'est-à-dire où tout rouge à disparu sur les étoffes ou les tissus. — On a de même observé très-exactement la durée de la décoloration sur les autres échantillons découpés, et dans les nombres ainsi obtenus, il a pu remarquer qu'il y avait un rapport suffisamment exact, relativement à la solidité ou le bon teint de toutes les couleurs qui ont fait le sujet des expériences.

---

(1) *Chemisches Centralblatt*, 1872, n° 6.

§ LXXXIV

AUTRES CONSIDÉRATIONS SUR LA THÉORIE DU ROUGE TURC, D'APRÈS M. A. MULLER, DE HARD, PRÈS ZURICH

Le même chimiste, dont nous venons de faire connaître les expériences relatives à la fixité du rouge turc, expériences pour ainsi dire complémentaires de celle de M. Wartha, donne dans le *Chemisches Centralblatt* (1873, n° 34), d'autres considérations théoriques sur le même sujet.

M. Müller part de cette hypothèse, « que les fibres du coton qu'on a plongé dans un bain de garance pour les teindre en rouge turc, renferment dans leurs pores une certaine proportion convenable, qui s'y trouve précipitée, d'alun, de tannin, et qu'il en est de même des peaux chamoisées. Cette hypothèse est basée sur l'analogie, qui a été démontrée par M. R. Wagner, entre les procédés du tannage et de la teinture. Même quand on n'adopterait pas que les précipités qu'on obtient par la gélatine, l'albumine, etc., et le tannin, l'alun et l'huile, ne soient pas, à proprement parler, du cuir, il n'en est pas moins certain que les fibres sont considérablement animalisées, qu'elles sont insolubles dans les acides faibles et les lessives tout comme le cuir ordinaire. On est donc autorisé à maintenir l'expression de précipité coriacé. (*Leder niederschlæge.*) »

« On sait que le teinturier en rouge turc ajoute à son émulsion d'huile de la bouse de vache, qui renferme une proportion assez notable de gélatine et de matières protéiques. Sans ces sortes de substances, on n'obtient pas, à proprement parler, le mordant blanc, chose dont on peut se convaincre directement par des essais de teinture.

« 1° Il faut que dans le bain d'huile il y ait présence de la gélatine. La raison en est que, par un seul mordançage, il ne se forme que très-peu d'huile oxydée (peaux chamoisées), cause qu'il faut chercher dans la faible proportion relative de la gélatine dans le mordant. Il est démontré par là qu'il convient d'en ajouter une certaine quantité, attendu que la fibre du coton ne se prête pas à cette réaction, ou seulement parce qu'elle constitue une matière poreuse absorbant l'oxygène. Nous savons que, dans la préparation des peaux chamoisées, de même que dans la teinture en rouge turc, l'huile s'oxyde quand on l'abandonne pendant longtemps et qu'on la laisse sécher à l'air ; mais nous ne savons à peu près rien de la marche de cette réaction et du produit final, ce qui, du reste, ne fait rien à l'affaire. Les expériences ont démontré qu'on pouvait provoquer l'oxydation artificiellement, sans élévation de température, par les hypochlorites alcalins (mais non pas par le permanganate de potasse). Quand on abandonne au repos un liquide de ce genre, il se forme déjà un corps poisseux, blanc, spécifiquement plus léger, mordant jouissant de propriétés indifférentes, soluble dans l'éther, l'essence de térébenthine et l'acétone. Traité par la gélatine, l'alumine et le tannin, il se colore ou se teint par l'alizarine artificielle en rouge écarlate. D'où l'on peut tirer la conclusion suivante :

« 2° Les solutions froides des hypochlorites alcalins peuvent, au bout d'un temps court, opérer l'oxydation de l'huile sur la fibre. »

De ces deux principes, M. Muller en a déduit qu'on pouvait obtenir un surrogat de l'huile tournante, qui est décrit au chapitre HUILES, du présent Mémoire. (Voir § LXIV.)

Résumé critique des théories du rouge d'Andrinople et conclusions.

Avant d'aborder nos considérations personnelles sur la théorie du rouge d'Andrinople, nous croyons devoir résumer d'une manière critique les diverses théories (données *in extenso* précédemment) émises, depuis près d'un siècle, pour expliquer la solidité de ce mode de teinture.

§ LXXXV

1778. — Macquer (Voir § lxvi) ne donne de rôle prédominant qu'au mordant alcalin à base de terre d'alun, qui est véritablement l'*âme* de cette teinture, autrement dit à l'*alumine*.

Dans sa manière de voir, la matière grasse, modifiée ou non, et la matière albuminoïde (nous négligeons le tannin), semblent n'entrer pour rien; du moins il n'en est pas question dans ses écrits.

§ LXXXVI

1796. — Vogler (Voir § xxii). Ce chimiste relate, dans les *Annales de chimie* de cette époque, des expériences qui ont trait, pour la première fois, nous le croyons du moins, à l'animalisation de la fibre végétale, par l'emploi de matières albumineuses industrielles, en remplacement de l'huile tournante.

L'emploi *constant* des matières albumineuses, telles que le sang, le fiel, etc., avait frappé Vogler, et ses expériences démontrent qu'il cherchait à se rendre compte du rôle des matières albuminoïdes. Il en arrive à proposer la suppression de l'huile et son remplacement par des mordants spéciaux à base d'alun, de colle forte ou de sérum de sang et de chlorures alcalins, mordants avec lesquels il aurait obtenu « un rouge très-foncé ayant beaucoup d'éclat. »

On verra que ces idées ont été reprises à notre époque et nous ne serions nullement étonnés d'apprendre que les moyens rapides employés par la maison Cordier, par exemple, gravitent autour d'elles, d'autant que, paraît-il, les rouges turcs Cordier ne contiennent pas d'huile, ce qui ne voudrait pas dire pour cela qu'il n'entre pas d'acides gras dans la préparation du ou des mordants.

§ LXXXVII

1798. — Le Pileur d'Appligny (Voir § lxviii) fait jouer à l'alumine un rôle secondaire : la « liqueur savonneuse » (crottes de brebis dans une lessive d'alcali fixe) donne naissance, dans son évaporation dans les pores du coton, « *à une terre* » qui s'unit « avec une portion de l'huile » et forme « *un mastic* » que « l'alun perfectionne ensuite. »

Déjà, dans cette théorie, on voit surgir le rôle de la matière grasse, et, d'après nous, le rôle de la matière albuminoïde azotée du crottin de mouton, qui concourt à la production de ce « mastic » que l'alun perfectionne.

§ LXXXVIII

1807. — Chaptal (Voir § lxix). Pour ce savant, l'huile forme d'abord une combinaison avec le tannin, puis avec l'alumine, et cette combinaison triple se fixant au coton « par une affinité très-forte », attire avec avidité « *le principe colorant* » de la garance. Aucun rôle pour la matière grasse.

Néanmoins, Chaptal dit ailleurs que « le sang a le double avantage de donner à la couleur de la garance un fond plus riche et plus vif, *et d'en augmenter la solidité.* »

§ LXXXIX

1810. — J.-M. Hausmann (Voir § xxi) revient à l'idée de l'animalisation de la fibre végétale, et sa conviction devait être profonde, car, après avoir proposé en 1792 un procédé dans lequel il n'emploie pas de matières animales, il propose, en 1810, l'emploi de « produits glutineux, séreux et caséeux », pour « *simplifier* » la teinture en rouge turc.

§ XC

1813. — Bancroft (Voir § lxx). Tout en adoptant l'idée de Chaptal, ce chimiste pensait que la *fixité* du rouge turc dépendait d'une matière « encore inconnue existant dans le fumier ou le *sang.* » — Cette matière inconnue ne serait-elle pas un quelconque des principes albuminoïdes du sang ou des matières excrémentielles?

§ XCI

Vutich (Voir § LXXI). D'après lui, le coton éprouve une espèce de tannage par l'action de l'engallage et de l'alunage, et l'albumine du sang, se combinant à l'acide libre de la garance, isole la matière colorante de cette dernière, qui se combine au coton tanné et aluné.

Cette théorie se résume, en dernier ressort, par l'idée d'une combinaison triple de tannin, d'alumine et de matière colorante, l'albumine ne servant ici que d'isolateur du principe colorant de la garance. Nous verrons, dans les théories modernes, que l'idée du tannage n'est pas abandonnée.

§ XCII

Dingler (Voir § LXXII). Ce chimiste fait le premier intervenir l'idée de l'altération de l'huile sous l'influence de l'air et de la fiente; l'huile « oxygénée « (le mot y est) se combine aux fibres du coton que l'engallage tanne et auxquelles l'alunage apporte l'alumine; d'où une combinaison, triple encore, d'huile « altérée », d'alun et de tanin, « qui rend la matière colorante si solide. »

§ XCIII

1823. — Vitalis (Voir § LXXIII). Nous nous trouvons ici en présence d'une théorie mûrement étudiée; Vitalis était non-seulement un très-bon chimiste, mais encore un excellent praticien. — Il émet d'abord, et partage une idée reçue à son époque par un certain nombre de chimistes, celle de l'*animalisation* de la fibre du coton par l'action « de la *matière grasse animale* de la fiente des ruminants « dissoute dans la lessive alcaline. » — (Remarquons bien la phrase soulignée).

§ XCIV

(L'idée de l'animalisation est loin d'être abandonnée, même de nos jours, car nous voyons des savants comme Persoz père et Schützenberger en adopter le principe, malgré quelques restrictions. C'est cette idée de l'animalisation qui a fait prescrire, par M. Persoz père, l'emploi de jaunes d'œufs dans le bain blanc. L'idée de l'*animalisation* a été émise par Vogler, à la fin du siècle dernier, et J.-M. Hausmann, après lui, en a fait la base, en 1810, d'un « procédé simplifié pour la teinture dit d'*Andrinople*, par la voie de l'animalisation, ou par d'autres enduits glutineux, séreux ou caséux) (1). »

Établissant le rôle de l'engallage et de l'alunage, Vitalis se résume en disant que « la couleur extraite de la garance se fixe solidement sur le coton par l'intermédiaire des mordants qu'il a reçus, et avec lesquels il a été entièrement combiné d'avance, savoir : la matière grasse de la fiente, le *principe lutleux*, le mordant de la galle et l'alun, auxquels il faut ajouter l'*albumine du sang* et, peut-être, d'autres *matières animales* contenues dans ce liquide. »

§ XCV

Berzélius n'était pas partisan de l'animalisation : « Quelques auteurs, dit-il (2), parlent d'une animalisation du lin et du coton, et ils entendent par là un changement que subirait le lin et surtout le coton, par suite duquel ces étoffes deviendraient aussi propres que la laine à se combiner avec les principes colorants. — Pour opérer cette prétendue animalisation, on prescrivait, par exemple, d'ajouter du crottin de mouton aux bains savonneux, dans lesquels on traite le coton destiné à la teinture en rouge d'Andrinople; mais comme on obtient, sans employer du crottin de mouton, une couleur rouge tout aussi belle et aussi solide, il est évident que l'idée d'une animalisation produite par l'addition d'une substance d'origine animale est erronée. »

Nous croyons que l'illustre chimiste aurait, de nos jours, modifié son opinion, d'une part

(1) *Annales de chimie*, t. LXXVI, p. 5.
(2) *Traité de chimie*, édition de 1832, t. VI, p. 119.

en faisant une étude spéciale des procédés employés pour les rouges turcs exotiques et européens, et d'autre part en suivant dans la pratique les diverses opérations qui composent ces procédés.

§ XCVI

1830. — D. Gonfreville (Voir § LXXIV). Pour ce savant praticien, nul doute qu'il ne fixe sur le tissu « quelque chose de semblable à un oxyde d'alumine (1) » parfaitement insoluble, et cause de la fixité du rouge de Maduré.

§ XCVII

A propos de cette opinion de M. D. Gonfreville, émise en 1830, ouvrons une parenthèse, et remarquons que c'est après cette époque qu'on voit l'idée des acides gras, existants dans les huiles tournantes, s'accentuer non-seulement dans la pratique, mais encore dans les théories du rouge turc.

Avant 1840, à Elberfeld, on attribuait déjà la propriété tournante que possèdent certaines huiles, à la présence d'acides gras, et on faisait usage d'huiles ordinaires rendues tournantes par l'addition d'un ou de plusieurs de ces acides gras, l'acide oléique entre autres.

En 1848, on voit le docteur Kaiser entreprendre et publier des recherches à ce sujet, et proposer l'emploi de l'acide oléique.

Cette idée prend racine en France, où elle donne lieu à diverses préparations d'huiles tournantes artificielles, préparations tenues secrètes, comme celles par exemple de la maison Bonifacio, de Rouen, jusqu'à l'apparition des remarquables travaux de M. Pelouze père sur la saponification qu'éprouvent les huiles sous l'influence des matières qui les accompagnent dans les graines, et sur le rôle des acides gras dans la préparation des huiles tournantes (voir §§ 59, 60).

On en arriva même à proposer l'emploi de l'acide oléique pur comme surrogat de l'huile tournante (Procédé Wilson et Walls).

A la même époque, un autre courant d'idées, déjà ancien cependant, celui de « l'oxydation de l'huile », se faisait un certain nombre de partisans, et donnait naissance à divers procédés de préparations d'*huile suffoée*, d'*huile sulfatée acrylée*, d'*huile oxygénée*, etc., que nous avons décrits dans la troisième partie de ce travail (§§ 61, 62, 63, 64).

§ XCVIII

Reprenons le résumé critique des théories du rouge turc.

1846. — Dumas (Voir § LXXV). Ce savant, se référant aux essais et observations de M. Chevreul, ne fait jouer personnellement à la matière grasse qu'un rôle, pour ainsi dire, mécanique : elle ouvre les pores du coton et, par un phénomène « d'endosmose, » cède la place à la liqueur teignante. L'engallage et l'alunage « ont pour effet certain de donner un rouge plus élevé. »

Dans l'esprit de M. Dumas, la teinture en rouge turc serait une teinture ordinaire, que l'huile facilite : du moins, c'est ce qui ressort de ce qu'il disait, en 1849, dans son « *Traité de chimie appliquée aux arts.* » — Remarquons toutefois que M. Dumas dit « que la couleur du rouge turc est plutôt interposée que profondément fixée et qu'elle diffère un peu à cet égard de la couleur du rouge ordinaire. »

§ XCIX

1846. — Persoz père (Voir § LXVI). — Ce savant praticien a pu étudier de nous en Alsace et ailleurs les divers procédés de teinture en rouge turc; néanmoins, il ne donne pas la clef théorique de ce qu'il avait vu si souvent pratiquer. Il appuie cependant sur la « modification

(1) On verra que, en 1869, cette idée de l'*oxyde d'aluminium* a été proposée à nouveau par M. Jacoby. (*Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1870.)

mystérieuse » qu'éprouve le corps gras, modification qu'il attribue à la triple influence de l'air, de la chaleur et des carbonates alcalins.

Faisant connaître les expériences de M. Weissgerber (Voir § LXXVII), son élève, il admet, en dernier ressort, que la solidité du rouge turc *pourrait* avoir pour cause principale la formation *sur* le tissu d'un corps gras modifié : 1° par l'action des principes azotés des excréments (bouse, crottin); 2° par l'action de l'air et de la chaleur naturelle ou artificielle; émettant, nettement cette fois, l'opinion de l'inutilité de l'alumine, opinion beaucoup trop radicale à notre sens, et certainement en désaccord avec ce que démontre la pratique.

§ C

1867. — SCHUTZENBERGER (Voir § LXXVIII). L'habile et savant successeur de M. Balard au collége de France adopte, comme M. Persoz, l'idée de la modification de la matière grasse par l'action des produits excrémentiels des herbivores. Il semble adopter également, mais avec hésitation, l'idée de l'oxydation du corps gras.

La partie la plus saillante des observations théoriques présentées par M. Schützenberger est, sans contredit, le rôle qu'il fait jouer à l'*oléine*, dont il démontre la présence, à l'état d'*acide oléique*, dans la matière visqueuse, extraite des tissus huilés par l'alcool acide, — oléine qui « probablement concourt essentiellement à la production de ce mordant organique spécial. »

En résumé, « l'huile modifiée » agirait, d'après M. Schützenberger, comme « mordant », comme « solidificatrice de la laque rouge », comme jouissant de la propriété d'attirer les oxydes métalliques, ainsi que l'a démontré M. Kuhlmann.

M. Schützenberger paraît aussi partisan de l'idée de la formation d'une laque complexe que les diverses opérations du rouge turc déposeraient « *à la surface* » du tissu. — Enfin, il semblerait admettre l'influence physique de l'huile, comme venant augmenter la solidité de la laque colorée.

§ CI

1869. — JENNY (Voir § LXXXI) conclut, comme MM. Gonfreville et Schützenberger, à la formation d'un *oléate d'alumine*. — La matière albumineuse de la bouse de vache ne fait que favoriser l'émulsion de l'huile par sa putréfaction; quant à l'albumine du sang, M. Jenny ne lui fait jouer que le rôle d'agent clarificateur des bains de garance. — Nous ne partageons pas cette manière de voir au sujet du rôle des matières albumineuses de la bouse et du sang, car nous le croyons contraire aux faits qui ressortent de l'étude des nombreux procédés de fabrication du rouge turc, décrits dans la première et la deuxième partie de ce Mémoire, et aux faits qui ressortent de la pratique.

En somme, pour M. Jenny, il se forme *sur* le tissu une combinaison d'acide gras, d'alumine, de chaux (?), d'acide stannique, de purpurine et d'alizarine, combinaison pénétrée et protégée par une huile neutre saturée d'alizarine pure.

§ CII

1872. — WARTHA (Voir § LXXXII). Ce chimiste fait école à part. Pour lui, le « feu du rouge turc » résulte d'une combinaison particulière d'un acide gras avec l'alizarine, combinaison en partie soluble dans les véhicules neutres.

Rappelons à ce propos que, avant M. Wartha, M. ED. SCHWARTZ, avait démontré que la garance et la garancine cédaient leur matière colorante rouge aux huiles fixes qu'on faisait bouillir avec elles, et que ces huiles ainsi saturées de matière colorante, fournissaient, en teinture, des couleurs aussi vives et aussi résistantes à l'avivage que celles données par la fleur de garance.

M. Wartha ne parle pas de l'alumine et de la matière tannante.

§ CIII

1872-1873. — MULLER (Voir §§ LXXXIII, LXXXIV). Ce chimiste adopte en 1872 l'opinion de M. Wartha; mais, l'année d'après, émet l'opinion que le coton apprêté pour rouge turc ren-

ferme dans ses pores « une certaine proportion convenable d'alun (d'alumine) et de tannin, et qu'il en est de même des peaux chamoisées. » — Poursuivant l'observation comparative, il fait jouer à la gélatine et aux autres matières protéiques de la bouse de vache un rôle tellement important, qu'il en arrive à proposer l'emploi de matières gélatineuses comme surrogat de l'huile tournante, revenant ainsi, sans peut-être s'en douter, aux idées émises en 1796 par J. Vogler, et en 1810 par M. Hausmann (Voir § LXV).

§ CIV

Si on a bien suivi ce résumé critique des théories du rouge turc, on voit ces théories suivre trois voies, différentes au premier abord, mais ayant plus d'un point de contact :

Celle reposant sur l'animalisation du coton;

Celle reposant sur l'oxydation de l'huile, à laquelle théorie se rattache, chimiquement parlant, l'idée du rôle des acides gras, et particulièrement de l'acide oléique;

Enfin, celle qui compare l'opération du rouge turc aux opérations du tannage et de la chamoiserie; cette dernière théorie a un très-grand lien de parenté avec celle de l'animalisation et il est curieux, à près d'un siècle de distance, et en tenant compte des immenses progrès de la chimie organique, d'y voir revenir les chimistes de notre époque.

§ CV

Quand on étudie avec attention les différents procédés de teinture en rouge dit *d'Andrinople*, que nous venons de décrire, soit ceux des Indes, de la Grèce, de la Turquie, ou les procédés français depuis leur importation dans notre pays jusqu'à ceux de nos jours, on constate tout d'abord, quelle que soit la longueur des nombreux détails de la fabrication, une grande unité dans la nature et l'emploi des substances mises en œuvre au contact du coton filé ou tissé.

Ces substances se ramènent toutes à six groupes principaux, savoir :

1° La *matière grasse*, végétale ou animale;

2° Les *matières albuminoïdes*, végétales et animales, en dissolution naturelle ou artificielle, ou en suspension dans les huiles, les émulsions alcalines, etc. Exemple : les *huiles tournantes naturelles*, le *jaune d'œuf*, le *sang*, le *fiel de bœuf*, les *matières excrémentielles des herbivores*, etc.

3° Les *matières riches en tannin*, comme le *cadou* ou *cadoucaie*, les *myrobolans*, le *fustet*, la *noix de galle*, le *sumac*, etc.

4° Les *matières alumineuses*, comme l'alun et autres sels d'alumine, certaines terres alumineuses, etc.

5° Les *principes colorants de la garance*, ou des rubiacées exotiques (et aujourd'hui l'alizarine et la purpurine artificielle), matières colorantes modifiées, au contact du coton mordancé aux mordants gras, par les carbonates alcalins, alcalino-terreux ou terreux, naturels ou fabriqués par l'industrie.

6° Enfin les *matières d'avivage et de rosage*, telles que l'oxygène de l'air, le savon, les carbonates alcalins, le son, les sels d'étain, etc.

§ CVI

On constate également sensiblement la même unité dans la marche des opérations :

Après avoir préparé le coton par le blanchiment, le décreusage et le dégraissage, on procède à des trempages réitérés du coton filé ou tissé, dans une émulsion alcaline huileuse contenant *toujours* une substance albumineuse ou de nature albuminoïde, en faisant sécher le coton à chaque fois à une température *déterminée* (1). — On alune et engalle ensuite, c'est-

(1) Il est curieux de remarquer que pour ces séchages effectués après chaque trempage dans le bain blanc, on ne dépasse jamais le point de coagulation de l'albumine. — On arrive à une dessiccation de la matière albuminoïde, mais qui n'est pas la coagulation; celle-ci ne se produit, à un état particulier, qu'ultérieurement.

à-dire qu'on fait intervenir l'alumine et le tannin. On procède ensuite à la teinture, c'est-à-dire au garançage; enfin on termine par l'avivage et le rosage, soit comme aux Indes, par une exposition raisonnée du coton teint sur les « parquets », à la triple influence de l'oxygène de l'air, du soleil et de l'humidité, soit comme en Europe à l'aide du savon, du son et enfin du sel d'étain.

Quelquefois on réduit ces opérations, comme dans l'ancien procédé Hausmann et quelques procédés actuels, en huilant et alunant dans la même opération.

Au fur et à mesure que la science chimique se rend compte des opérations de cette teinture spéciale, on voit en diminuer le nombre et surtout la durée. Aux Indes, ces opérations durent encore trois mois; elles ont moins de durée en Europe et surtout en France, où, s'il faut en croire la relation du procédé de M. Cordier, ce teinturier serait arrivé à n'employer que cinq à six jours pour teindre du coton filé ou tissé en rouge turc.

§ CVII

Si, d'autre part, on examine sérieusement les résultats que fournit l'analyse *immédiate* d'échantillons de rouge turc et de cotons dits *huilés*, on retrouve les mêmes principes, plus ou moins modifiés sous les diverses influences physiques et chimiques auxquels ils ont été exposés, dans les diverses phases de leur mise en œuvre. En un mot, l'analyse démontre la présence :

1° D'un corps gras dit *modifié*, c'est-à-dire un acide gras simple ou composé;

2° D'une matière abuminoïde (albumine, mucilage, caséum ou matière protéique);

3° D'alumine;

4° De tannin ou produit similaire, ou une modification de cette substance;

5° De matières colorantes, principalement d'alizarine et de purpurine.

Nous disons *principalement*, car, dans certains rouges turcs étrangers, on retrouve très-bien les matières colorantes étrangères à la garance, qu'on a fait intervenir soit avant (pour servir pour ainsi dire de pied de cuve), soit pendant l'opération du garançage.

Nous faisons remarquer aussi que, dans certains rouges turcs, on ne trouve pas de tannin ou de matières tannantes équivalentes, ce corps n'étant pas, en somme, d'absolue nécessité.

§ CVIII

Si, au point de vue théorique, on étudie comparativement les divers procédés exotiques, européens et français, de teinture en rouge turc, et les diverses théories auxquelles ces procédés ont donné lieu, on constate, d'après nous du moins, le fait suivant : c'est que presque toutes les théories attribuent un rôle sérieux aux principes albuminoïdes, et, disons-le de suite, nous ne trouvons pas que la théorie de « l'huile modifiée » détruise ce rôle.

Examinant bien, en effet, les résultats des expériences de MM. Chevreul, Weissgerber et Schützenberger, sur la matière grasse « de nature particulière », extraite d'échantillons de coton huilé et de coton teint en rouge turc, on remarque que ces chimistes ont extrait un corps gras *très-complexe*, dans lequel prédominent cependant un ou plusieurs acides gras. Pour M. Schützenberger, ce serait un dérivé de l'oléine; cet habile chimiste se trouve en cela d'accord avec M. Gonfreville et avec M. Jenny, qui font jouer à l'*oléate d'alumine* un rôle prédominant dans la théorie du rouge des Indes.

Mais remarquons combien l'étude de ce corps gras « visqueux, se séparant en deux couches », est incomplète.

Pourquoi ce corps gras ne contiendrait-il pas une substance albuminoïde quelconque?

Pourquoi, d'autre part, ne serait-ce pas un oléate d'alumine combiné à une matière protéique, mélange ou combinaison complexe soluble ou au moins entraînable dans l'essence de térébenthine, l'acétone, l'alcool, etc.? Où est l'impossibilité de ces deux suppositions?

§ CIX

Dans toute théorie de chimie industrielle, on doit tenir compte des faits de la pratique, et

la ténacité séculaire de l'emploi des matières albuminoïdes végétales ou animales est trop palpable dans le plus grand nombre des procédés de teinture en rouge turc, européens ou exotiques, pour qu'on la néglige de parti pris.

Nombre de teinturiers en rouge d'Andrinople ont des secrets de fabrication, ou plutôt des tours de main; mais, de l'aveu de la plupart d'entre eux, l'utilité d'un principe albuminoïde animal est hors de doute, soit que ce principe soit apporté par les matières excrémentielles des herbivores, soit par d'autres matières sécrétées par l'économie animale, comme le sang, le fiel, etc.; soit par l'emploi de matières animales extraites industriellement des résidus animaux, comme la gélatine, la fibrine ou autre matière de nature similaire, déduction logique de l'idée de l'animalisation de la fibre végétale, coton ou autre; et, nous le répétons, le rôle de la matière animale n'est pas contraire à l'idée de l'huile oxydée ou du rôle des acides gras, car on peut parfaitement admettre que ces matières animales contractent une combinaison avec la matière grasse dite *modifiée*, ou mieux avec les acides gras résultant de l'oxydation de la matière grasse, à l'instar, en somme, de ces combinaisons grasses protéiques complexes qui existent dans les matières cérébrales, dans les matières bilieuses, dans le jaune d'œuf, etc.

L'hypothèse ci-dessus est-elle donc inadmissible, et, en tous cas, est-il besoin, pour l'admettre, de faire appel à des équations mystérieuses, quand la pratique donne, à notre sens, tous les éléments du problème? Ne sait-on pas aujourd'hui :

Que les acides gras, soit naturellement contenus, ou se développant ultérieurement dans les huiles tournantes, soit ajoutés intentionnellement aux huiles non tournantes, entrent dans la première opération du rouge turc : l'*huilage* du coton?

Qu'une matière albuminoïde végétale (mucilage des huiles, etc.) ou animale (sang, fiel, excréments de ruminants, etc.) entre conjointement dans cette opération ou la suit?

Que les matières colorantes de la garance (alizarine et purpurine) sont, d'une part, solubles non-seulement dans les huiles, mais aussi dans les acides gras, l'acide oléique entre autres; et, d'autre part, que ces matières colorantes sont aussi non-seulement solubles dans les dissolutions albumineuses, mais, ainsi que la démontré Berzélius, qu'elles contractent une combinaison intime avec l'albumine (1)?

A cela nous ajouterons :

§ CX

Que l'état d'hydratation du mordant à base d'alumine ou à base d'albumine (ou autre matière albumineuse) fait beaucoup pour le ton de la teinture en général, et de la teinture en rouge turc en particulier. — Ainsi, de l'alumine hydratée, récemment précipitée, ne se teint qu'en rose; si on la dessèche, sans la calciner, de manière à l'obtenir pulvérulente et impalpable, elle prend une teinte rouge beaucoup plus élevée en ton; cependant l'alumine est encore hydratée; la teinture a été faite, dans les deux cas, avec la solution alcoolique de garance, afin de se placer dans les mêmes conditions.

De même, de l'albumine blanche, récemment coagulée, se colore en rouge faible; mais si on la fait, au préalable, dessécher avec soin et qu'on la réduise en poudre fine, cette poudre se teint en rouge foncé. — Cette observation est beaucoup plus frappante pour l'albumine que pour l'alumine.

Nous avons fait varier de bien des manières cette partie de nos essais, soit avec la poudre fine d'albumine *coagulée* et séchée, soit avec la poudre d'albumine *non coagulée*, mais séchée dans le vide :

1° En mordançant, pour ainsi dire, l'albumine avec les divers mordants alumineux et stanneux;

2° En modifiant le bain de garance, par la craie, le carbonate de soude, etc., et toujours nous avons constaté la même grande différence dans le ton chromatique du rouge.

(1) Si on fait coaguler par la chaleur du blanc d'œuf étendu d'eau dans une solution d'alizarine, la matière colorante se combine à l'albumine, et a liqueur est presque décolorée (Berzélius)

§ CXI

Quoique, en dernier ressort, nos observations dernières nous conduisent à être partisans d'une laque où l'oléate d'alumine joue un rôle important, notre attention, néanmoins, a été appelée sur les essais de Vogler et autres, où la matière grasse est supprimée, et nous avons acquis la certitude qu'il est possible de produire sur le tissu, sans matière grasse, des laques alumino-organiques se rapprochant beaucoup, par le ton et la teinte, de la couleur du rouge d'Andrinople.

En effet :

1° On peut produire une triple combinaison insoluble d'albumine, d'alumine et de tannin : à une solution d'albumine (d'œuf ou de sang) on ajoute de l'acétate d'alumine, la liqueur reste claire; en y ajoutant une solution aqueuse de tannin, il se forme immédiatement un précipité blanc qui, rassemblé par une douce chaleur et desséché à l'étuve, attire fortement la matière colorante rouge de la garance, non pas dans le ton du rose, mais dans celui du rouge foncé.

La même expérience faite sur le tissu, en se plaçant dans les conditions de la pratique tinctoriale, donne le même résultat.

Dans cette combinaison le tannin paraît être utile, car le précipité obtenu en coagulant par la chaleur ou l'alcool, une solution mixte d'acétate d'alumine (ou autre sel soluble d'alumine) et d'albumine, donne avec la garance une coloration plus jaune; le rôle du tannin serait donc d'attirer spécialement la matière colorante rouge, fait d'ailleurs déjà connu avant nous.

2° A la combinaison ci-dessus, on peut ajouter la chaux : dans une solution d'albumine on ajoute une solution d'alun, puis de l'eau de chaux avec une solution aqueuse de tannin; il y a coagulation immédiate. — On chauffe pour rassembler le précipité blanc grisâtre qu'on lave à l'eau chaude. Quoique l'alun soit mis en excès, le précipité ne donne à l'analyse que 2.50 pour 100 environ d'alumine. Les eaux de lavage ne précipitent ni par l'oxalate d'ammoniaque, ni ne se colorent par les sels de fer. — Cette quadruple combinaison desséchée, réduite en poudre impalpable, se teint également très-fortement en *rouge* par les solutions alcooliques de garance ou de garancine.

Comme dans le premier cas, cette quadruple combinaison peut se faire sur le tissu.

Dans les deux cas, les laques colorées obtenues s'avivent très-bien par les moyens ordinaires d'avivage, son, savon, chlorures d'étain (protochlorure et oxymuriate).

Résumons-nous :

§ CXII

A notre point de vue, il résulte de l'étude attentive des divers procédés de teinture en rouge turc, des observations que nous avons recueillis et des nôtres propres :

1° Que le corps gras employé apporte avec lui un acide gras, l'acide oléique, ou donne naissance à un acide gras, le même, ou un acide gras similaire, ou un mélange d'acides gras, où l'acide oléique prédomine;

2° Que, dans l'opération de l'alunage, cet acide gras, simple ou composé, se combine avec une certaine quantité de l'alumine mise en liberté dans cette opération, sel gras à base d'alumine qui peut aussi se former par voie de double décomposition entre les sels gras alcalins et les sels d'alumine;

3° Que cet acide gras contracte, en même temps, une sorte de combinaison avec la matière albuminoïde, soit avec l'espèce d'albumine végétale des huiles dites *tournantes*, soit avec les matières albuminoïdes animales du jaune d'œuf, du sang, du fiel, lorsqu'on emploie ces matières, ce qui a lieu encore très-souvent, soit avec les matières albuminoïdes de la bouse devache ou du crottin de mouton, de cabri, etc.;

4° Que cette triple combinaison d'acides gras, d'alumine et de matière albuminoïde n'a pas

la stabilité d'un composé défini, car des liquides neutres comme l'essence de térébenthine, l'acétone, l'essence de pétrole, le sulfure de carbone, l'alcool, etc., la dédouble, ou plutôt la divise en plusieurs parties, les unes solubles dans ces véhicules, les autres insolubles ou restant visqueux;

5° Que cette triple combinaison ne contracte pas de combinaison intime avec la fibre végétale du coton, puisqu'il suffit de l'action de ces véhicules neutres pour la détacher du coton filé ou tissé, sur lequel il a été constaté d'ailleurs qu'elle n'est qu'à la surface, ou, en tous cas, à une faible profondeur, fait qui pourrait bien constituer un des caractères physiques de l'*éclat* du rouge turc;

6° Que cette triple combinaison s'unit ou plutôt *se teint* au contact des matières colorantes de la garance, sans pour cela contracter de combinaison intime avec la fibre du coton, comme cela a lieu, ou au moins comme les faits semblent le prouver, dans les opérations de la teinture sur tissus mordantés aux mordants ordinaires;

7° Que la laque ainsi formée et isolée du tissu, ou produite à part, en dehors du coton, peut s'aviver par les moyens ordinaires d'avivage et de rosage;

8° Que l'état d'hydratation, ou mieux ici, que l'état de dessiccation de la triple combinaison d'acides gras, d'alumine et de matière albuminoïde, entre pour une part dans l'élévation chromatique du ton du rouge;

9° Que, lorsqu'on fait intervenir l'engallage dans la série des opérations (ce qui n'a pas toujours lieu), le tannin peut avoir pour effet d'isoler l'alumine (du sel d'alumine employé), en même temps d'isoler les matières colorantes dominantes de la garance (alizarine et purpurine), et enfin de donner une plus grande fixité à la combinaison quadruple ci-dessus.

Nous sommes, on le voit, partisan de l'animalisation, et nous désirons qu'on soit bien fixé sur le sens que, personnellement, nous attachons à ce mot.

Nous n'entendons pas, comme on le disait autrefois, l'animalisation de la fibre végétale avec l'idée d'une modification intime à faire éprouver *à la fibre*, dans le but de lui donner les propriétés des fibres animales, comme la laine ou la soie; nous entendons par animalisation, le dépôt à la surface, ou à une faible profondeur de la fibre végétale, d'un mordant organique animal et gras, particulier, qui permet à cette fibre filée ou tissée, servant de support, de se revêtir, dans l'acte de la teinture proprement dite, d'une couleur uniforme.

Ainsi que nous l'avons dit dans la première partie de ce travail, nous espérons que nos premières études historiques sur la garance, unies à celles qui font l'objet du présent Mémoire, jetteront quelques clartés sur les origines si obscures du rouge turc et sur la théorie de cette teinture, et pourront être de quelque utilité à de plus heureux que nous pour la recherche de la vérité.

FIN

LES DERNIERS PROGRÈS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. Hofmann.)

Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, 1876, livraisons de janvier, p. 28; février p. 99; mars, p. 228; avril, p. 398; mai, p. 461; juin, p. 554; juillet, p. 706; août, p. 794, et septembre, p. 909.

Carbone. — Graphite (1).

Par M. le docteur Rud. Biedermann.

Le carbone se présente dans la nature sous les formes les plus diverses; la houille, l'anthracite, le graphite, le diamant, ne sont que des variétés plus ou moins pures de carbone. Nous ne nous occuperons cependant ici que du graphite; la houille et les variétés analogues

(1) Extrait pour le *Moniteur scientifique* par M. Aug. Guerout.

seront traitées en même temps que les couleurs dérivées du goudron ; et, quant au diamant, son exploitation ne rentrant pas dans la catégorie des industries chimiques, nous n'avons pas à nous en occuper ici.

Le graphite, longtemps regardé comme un composé de plomb, a pour cette raison reçu également le nom de *plombagine*. On le rencontre dans des roches cristallines, telles que le gneiss, le micaschiste, le calcaire blanc saccarhoïde, le granit et les schistes argileux. Il se présente sous la forme de rognons, de lamelles, de veines ou même de lits de peu détendue. Ses gisements les plus connus sont ceux de Borrowdale et de Keswick, dans le Cumberland, en Angleterre. Les mines y sont cependant aujourd'hui prsque épuisées. Au XVI^e^ et au XVII^e^ siècle, elles donnaient par an un bénéfice net de 1,000,000 de francs, et cela avec un travail de un mois et demi seulement.

En Allemagne et en Autriche, on trouve le graphite à Passau (où il porte les noms de *dagl* et de *tachel*), à Schwarzbach et à Mugrau, en Bohême, et en différents points de la Moravie, de la Basse-Autriche et de la Styrie.

La Russie possède en Sibérie d'importantes mines de graphite; elles se trouvent à Jenisei, et principalement dans le sud de la Sibérie, dans les monts Batougal, où elles ont été découvertes, en 1847, par un Français entreprenant, M. Alibert.

L'île Ceylan fournit aussi d'excellent graphite.

On en trouve de puissants gisements dans l'Amérique du Nord, à Sturbridge, dans le Massachussetts, à Ficonderoza, dans l'État de New-Jersey et à Fishkill, dans celui de New-York. Récemment on a découvert des gisements de graphite en Californie, où la mine la plus importante est l'*Eureka Black Lead Mine*, près de Sonora; la couche de graphite y présente une épaisseur de 6 à 10 mètres, et le minerai est si pur que l'on se contente de le briser en gros fragments et qu'on l'expédie sans lui faire subir d'autre préparation. En 1868, ce gisement fournissait par mois 20,000 quintaux de graphite (1).

Le graphite naturel contient généralement une certaine quantité d'éléments minéraux, principalement de l'oxyde de feret de la silice; nous indiquerons comment on peut le purifier pour le rendre propre aux usages auxquels on le destine.

Le graphite peut aussi être préparé artificiellement par l'application d'un phénomène qui a été observé pour la première fois par Scehele, en 1778, en étudiant la production du fer dans les hauts-fourneaux. Le fer brut ou fonte, qui, à l'état normal, est un composé de carbone et de fer correspondant à la formule Fe^4C, peut, dans le haut-fourneau même, se charger d'un excès de carbone. Cette fonte, trop riche en carbone, lorsqu'elle est refroidie dans les conditions ordinaires, présente une texture et un aspect tout particuliers et constitue ce qu'on appelle la *fonte grise;* mais, lorsqu'on la fait refroidir lentement, l'excès de carbone s'en sépare et cristallise sous forme de graphite. La quantité de ce dépôt peut atteindre jusqu'à $^1/_{25}$ du poids du fer.

Il serait possible que le graphite se produisît dans le haut-fourneau par la décomposition du cyanogène et de ses composés. C'est un fait connu que la réduction du minerai de fer est opérée non-seulement par l'oxyde de carbone, mais encore par celle de l'acide cyanhydrique; ce dernier se dédouble alors en graphite et en azote que l'on retrouve en grande quantité, sous forme d'ammoniaque, dans les gaz du haut-fourneau.

Wagner (2) a d'ailleurs observé que la masse noire qui se dépose parfois en forte proportion dans les solutions d'acide cyanhydrique, et à laquelle on a donné le nom d'*acide azulmique*, et formée en majeure partie de graphite. Ce dernier peut être isolé, sous forme de lamelles, par un traitement à l'acide azotique étendu et un lavage subséquent.

Un autre mode de formation du graphite, très-important au point de vue technique, est le suivant : Lorsqu'on évapore, après les avoir caustifiées, les eaux-mères provenant de la fabrication de la soude caustique, il y a un certain degré de concentration où les composés de cyanogène que contient le liquide se décomposent en dégageant de l'ammoniaque. Il se pro-

(1) *Chemical News*, 1868, p. 209. — *Journal de Dingler*, t. CLXXXIX, p. 175.
(2) *Wagner's Jahresbericht*, 1869, p. 230.

duit en même temps un abondant dépôt de graphite. Ce fait, observé, en 1861, par M. Pauli (1), a servi plus tard à M. Max Schaffner (2) à utiliser les résidus de fabrication de la soude en en extrayant le graphite.

D'après Grüner (3), l'oxyde de carbone peut aussi produire du graphite. Lorsqu'on fait passer de l'oxyde de carbone sur de l'oxyde de fer, à une température de 300 à 400 degrés, le minerai de fer est réduit superficiellement. Dès qu'il y a du fer de mis en liberté en un point de la surface, le mineral se fend de tous côtés, se boursoufle et se couvre d'une poudre de carbone graphitoïde. Ce dépôt cesse lorsque l'oxyde de fer est porté au rouge.

A ce fait se rattache une observation de M. Stingl (4), qui a trouvé 11.49 pour 100 d'oxyde de fer dans le graphite extrait des liqueurs sodiques. D'après lui, le graphite ne serait pas alors produit par le cyanure de sodium seul; mais ce sel, ainsi que le ferrocyanure de sodium, se trouverait converti par l'oxygène de l'air en oxyde de carbone, azote, soude et en un composé de protoxyde de fer. L'oxyde de carbone, agissant sur le protoxyde de fer, le convertirait en peroxyde et déposerait du carbone sous forme de graphite. Cette supposition est confirmée par ce fait que, si l'on oxyde par le salpêtre les liqueurs sodiques, on n'obtient plus de graphite par évaporation.

On obtient encore de grandes quantités de graphite par l'action d'une température élevée sur le sulfure de carbone.

Les graphites naturels, qui sont la source de graphite la plus importante, contiennent toujours une plus ou moins grande quantité d'impuretés. On pourra s'en faire une idée par les analyses suivantes, dues à M. Ch. Mène :

PROVENANCE.....	BORROWDALE	PASSAU	MUGRAU	CEYLAN	SCHWARZBACH	OURAL (Alibert).
DENSITÉ.....	2.3435	2.3032	2.1197	2.3501	2.1759	2.1759
Parties volatiles.....	1.10	7.30	4.10	5.10	1.05	0.72
Carbone.....	91.55	81.18	91.05	79.40	88.05	94.03
Cendres.....	7.35	11.62	4.85	15.50	10.90	5.25
Composition des cendres. Silice.....	0.525	0.537	0.618	»	0.620	0.642
Alumine.....	0.283	0.356	0.285	»	0.285	0.247
Fer.....	0.120	0.068	0.080	»	0.063	0.100
Chaux, magnésie.	0.060	0.017	0.007	»	0.015	0.008
Alcalis, perte....	0.012	0.022	0.010	»	0.017	0.003

On se servait autrefois, pour la fabrication des crayons, de graphite très-compact, comme celui des mines de Cumberland, dans lequel on pouvait aisément tailler des tiges. Mais quand les mines de Borrowdale et de Keswick furent presque épuisées, on salua comme une découverte de haute importance le procédé donné, en 1844, par M. W. Brockedon, et qui permettait d'agglomérer, au moyen de la pression hydraulique, le graphite en poudre.

Cependant l'industrie du graphite ne fit pas d'autres progrès jusqu'à la publication des travaux de sir B.-C. Brodie, travaux dont les résultats sont aussi importants pour la théorie que pour la pratique (5).

Il est en arrivé à considérer le graphite non plus comme une modification allotropique du carbone, mais comme un élément particulier, le *graphon* ou *graphium*, qui se placerait à côté du bore et du silicium.

(1) Pauli, *Breslau Gewerbeblatt*, 1861, n° 14. — *Journal de Dingler*, t. CLXI, p. 129.

(2) *Wagner's Jahresbericht*, 1869, p. 250.

(3) Grüner, *Comptes-rendus*, t. LXXIII, p. 28. — *Wagner's Jahresbericht*, 1871, p. 79.

(4) J. Stingl, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1873, p. 392. — *Wagner's Jahresbericht*, 1873, p. 308.

(5) Voir le précédent rapport de M. Hofmann, *Moniteur scientifique* et *Wagner's Jahresbericht*, 1865 p. 275.

Lorsqu'on oxyde à chaud le carbone ordinaire avec un mélange de 1 partie d'acide azotique et 4 parties d'acide sulfurique, il se produit un composé noir qui se dissout dans le mélange d'acide et que l'on peut en précipiter par une addition d'eau. Après lavage et dessiccation, ce précipité est insoluble dans les solutions acides ou salines, mais se dissout dans l'eau pure et les alcalis.

Dans le cas du graphite, on obtient un produit qui, après lavage à l'eau, présente l'aspect du graphite, mais avec une teinte plus foncée. Ce corps est insoluble dans tous les réactifs. Il contient, outre le carbone, de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'acide sulfurique (qui cependant, d'après Gottschalk, n'est retenu que mécaniquement). Lorsqu'on chauffe ce corps au rouge, il se boursoufle, laisse dégager du gaz, et il reste du graphite en poudre excessivement fine.

C'est sur cette réaction que sir B.-C. Brodie a basé un procédé industriel pour la pulvérisation du graphite (1).

On broie d'abord le graphite par des procédés mécaniques et on le sépare, toujours mécaniquement, des impuretés, telles que la gangue, etc. On le réduit ensuite en une poudre fine que l'on soumet à la lévigation dans de longues rigoles. Le graphite, plus léger, se sépare ainsi des produits minéraux étrangers qu'il peut encore contenir.

S'il s'agit d'obtenir du graphite parfaitement pur, on mélange la poudre ainsi obtenue avec un nitrate chloraté, chromate ou bichromate alcalin; on prend de préférence le chlorate de potasse, dont il suffit d'employer $^1/_{16}$ ou $^1/_{20}$ du poids du graphite. A ce mélange on ajoute deux fois le poids du graphite d'acide sulfurique d'une densité de 1.8. On chauffe dans un vase de fer à une température modérée, et il se dégage ainsi de l'acide chloreux. Dès que le dégagement du gaz a cessé, on laisse refroidir, on jette la masse dans l'eau et on lave par décantation, puis on la dessèche et on la porte au rouge; elle se boursoufle et se désagrége complétement, comme nous l'avons indiqué plus haut. Il suffit alors de traiter le résidu par l'eau; la poudre légère de graphite flotte à la surface, tandis que les impuretés tombent au fond. Lorsqu'on emploie comme matière première une variété compacte de graphite, le lavage du produit oxydé est plus difficile; pour remédier à cet inconvénient, aussitôt que le gaz chloreux a cessé de se dégager, on ajoute au mélange un peu de fluorure de sodium. L'acide fluorhydrique, produit par l'action de l'acide sulfurique sur ce sel, attaque la silice et l'élimine sous forme de fluorure de silicium.

Le graphite obtenu par ce procédé est absolument pur.

On a proposé encore d'autres procédés pour la purification du graphite. M. Winkler (2) a cherché à purifier ce corps en le réduisant en poudre et le portant au rouge avec un mélange, à parties égales, de soufre et de carbonate de soude. Après refroidissement, il fait bouillir la masse avec de l'eau, et traite par l'acide chlorhydrique étendu le résidu lavé. Il obtiendrait par ce moyen du graphite pur avec les qualités les plus inférieures.

M. Schlœffel (3) purifie le graphite en le traitant par l'acide chlorhydrique, puis par la soude caustique, le chauffant au rouge avec du carbonate de soude et lavant ensuite la masse à l'eau chaude.

Les applications du graphite sont très-nombreuses; la plus importante est la fabrication des crayons à la mine de plomb. Les anciens crayons anglais, autrefois si renommés, étaient taillés dans les blocs mêmes de graphite; plus tard on essaya de faire des crayons à l'aide de graphite en poudre, en l'agglomérant avec différentes substances; puis on tenta de faire des crayons en fondant du soufre ou de l'antimoine avec du graphite; mais les crayons ainsi obtenus étaient durs et non homogènes. Un des plus grands perfectionnements que l'on ait apportés dans cette industrie est dû au Français Jean-Nicolas Conté. Il eut l'idée de mélanger la poudre de graphite avec de l'argile très-fine, et aujourd'hui c'est avec le mélange intime

---

(1) Au point de vue des propriétés chimiques du graphite, M. Berthelot est parvenu à en distinguer trois variétés qu'il désigne sous les noms de *graphite naturel, graphite de la fonte* et *graphite électrique*. Nous renvoyons à ses intéressants Mémoires, *Comptes-rendus*, t. LXVIII, p 183, 259, 334, 392 et 445.

(2) *Wagner's Jahresbericht*, 1866, p. 200.

(3) *Wagner's Jahresbericht*, 1866, p. 200.

de ces deux corps que sont faits les crayons. La masse encore humide est introduite dans un cylindre de fer où on la comprime de façon à la faire sortir par une petite ouverture soit ronde, soit carrée. On obtient ainsi de longues baguettes que l'on coupe en fragments de la longueur voulue. On les dessèche ensuite et on les calcine. C'est en variant les proportions d'argile et de graphite que l'on obtient des crayons plus ou moins durs et plus ou moins noirs. La maison A.-W. Faber, de Stein, près Nuremberg, se sert, pour la fabrication de ses crayons si connus, du graphite Alibert.

Le graphite est encore employé à faire des creusets. On emploie principalement pour cette fabrication du graphite à structure lamellaire, qui est plus dense et résiste mieux au feu. Les creusets à fondre l'acier que l'on emploie dans l'usine de Krupp, à Essen, sont faits, pour la plupart, avec du graphite de Schwarzbach.

Dans la grande fabrique de la *Patent Plumbago-Crucible Company*, à Battersea, près de Londres, on convertit chaque année en creusets des milliers de quintaux de graphite de Ceylan.

Le mélange bien homogène et uniformément humide de graphite en poudre et d'argile est introduit dans une machine où il est façonné en blocs; on abandonne ces blocs pendant quelque temps pour augmenter leur plasticité, puis on leur donne la forme de creusets, soit sur un tour de potier, soit à l'aide d'une machine à compression due à MM. Morgan et Hyles (1), soit à l'aide d'une disposition établie à Jersey par M. H. Gautier (2). On dessèch alors les creusets et on les cuit dans un four à porcelaine en les enveloppant dans des formes pour empêcher que le graphite ne brûle trop à la surface. Cette combustion se produit toujours jusqu'à un certain degré; aussi est-on obligé, pour finir ces creusets, de les frotter avec de la poudre de graphite.

On emploie encore le graphite pour vernir les objets en fonte, pour *graisser* les surfaces flottantes. On s'en sert dans le lustrage de la poudre; on en introduit une petite quantité dans les cylindres tournants où se fait cette opération. Les grains de poudre se recouvrent d'une mince couche de graphite qui les protége contre l'humidité, et qui empêche en outre que, par le frottement, la poudre ne se divise trop, ce qui pourrait produire une explosion. Naturellement cet enduit de graphite ralentit l'inflammation de la poudre. Aussi, pour diminuer autant que possible ce ralentissement, emploie-t-on à cet usage le graphite excessivement fin de Brodie. D'après M. Abel, la force de projection de la poudre non vernie est de $107^{m}.6$, tandis que celle de la poudre polie avec le graphite ordinaire est de $89^{m}.9$ et celle de la poudre recouverte de graphite Brodie est de $99^{m}.7$.

M. Fadeieff (3) a proposé, pour le transport de la poudre, de la mêler avec du graphite et du charbon de bois; la masse ainsi obtenue est plus plastique que la poudre; elle est moins inflammable et brûle sans explosion; elle est aussi moins hygroscopique. Pour l'usage, on sépare la poudre du graphite et du charbon au moyen d'un tamis.

Le graphite de Brodie conduit très-bien l'électricité. D'après Matthiessen, son pouvoir conducteur est dix-huit fois plus grand que celui du graphite naturel et du charbon de cornue, et vingt-neuf fois plus grand que celui du charbon employé dans les piles de Bunsen. Il est, par suite, très-propre à être employé comme conducteur dans les piles.

Cette propriété le rend également très-propre à rendre conducteurs les moules de plâtre, gutta-percha, cire, etc., dont on se sert en galvanoplastie.

Le graphite est enfin employé dans la fabrication d'un papier particulier, connu sous le nom de *papier à aiguilles*, papier contre la rouille. On l'obtient en mêlant de la poudre de graphite à la pâte. Le papier est gris; il sert à envelopper les aiguilles et autres menus objets d'acier, et on prétend qu'il les empêche de rouiller. M. W.-R. Lake (4) a breveté le procédé suivant pour la fabrication du papier de graphite : On plonge du papier non collé dans une

(1) *Deutsche Industrie Zeitung*, 1867, p. 385.

(2) *Idem*, 1866, p. 117. — *Wagner's Jahresbericht*, 1866, p. 337.

(3) Voir J. Upmann, *Das Schiesspulver. Braunschweig*, 1874, p. 114.

(4) Lake, *Journal de Dingler*, t. CCVII, p. 260.

solution acide, comme pour la préparation du papier parchemin; lorsque la surface paraît gélatinée, on la saupoudre prestement de graphite, puis on lave aussi le papier avec de l'eau tenant en dissolution un peu de carbonate de soude, et on le dessèche.

La cryolithe du Groënland et l'industrie dont elle est l'objet.

Par M. Alfred Benzon,
Propriétaire de fabrique à Copenhague.

Vers la fin du siècle dernier, on trouva à Ivitût, sur la côte de la baie d'Arsuk, dans le Groënland, un minéral nouveau, auquel, à cause de sa ressemblance au fer, Andrada donna le nom de *mine de fer* ou *cryolithe*. Un examen chimique, exécuté par Abildgard, montra que de ce corps on pouvait retirer de l'acide fluorhydrique, de l'alumine et un alcali que l'on croyait être de la potasse. Klaproth démontra que cet alcali était de la soude. Ce fait attira vivement l'attention, car c'était la première fois que l'on rencontrait la soude dans le règne minéral. Plus d'un demi-siècle s'écoula avant que la science fît ressortir toute l'importance que la cryolithe pouvait avoir pour l'industrie. Son étude approfondie, faite notamment par Vauquelin, Berzélius et Deville, lui fit donner pour formule $Al^2Fl^6\,6\,Na\,Fl$.

Pendant longtemps, tout ce que l'on savait sur les propriétés de la cryolithe se réduisait à ce qu'elle était facilement fusible, et que l'acide sulfurique la décomposait avec dégagement d'acide fluorhydrique. En 1849 et 1850, Jules Thomsen reconnut que la chaux et les sels calcaires décomposaient facilement la cryolithe par voie sèche et humide. C'est sur la constatation si tardive de cette réaction que repose tout entière l'industrie de la cryolithe.

M. Thomsen, à cette époque professeur de chimie à Copenhague, chercha à appliquer sa découverte sur une grande échelle. Il obtint, pour un grand nombre d'années, le « privilége » d'exploiter les mines de cryolithe et de fabriquer, pour tout le Danemark, de la soude et des préparations aluminées. Une certaine contribution devait être payée au gouvernement pour le droit d'exploitation et les frais de transport sur les bateaux du commerce royal.

Dans ces conditions, il arriva en Danemark :

En 1854.....	56 tonnes	ayant coûté	3	rigsdalers	48	skillings la tonne (1).
— 1856.....	37	—	4	—	60	—
— 1857.....	91	—	4	—	34	—

L'exploitation dans ce pays du lointain nord rencontrait de grandes difficultés; les sommes ci-dessus ne couvraient que les frais de l'extraction et du transport, et ces frais, ayant été calculés trop bas, subirent bientôt une augmentation notable.

Afin d'être en mesure de fournir de la cryolithe pour une fabrication étendue, M. Thomsen s'associa avec MM. Howitz et le conseiller d'État Tietgen. Ceux-ci devaient, contre prélèvement d'une certaine somme, affréter des navires à leur propre compte. En 1856, leur premier vaisseau, le schooner *Sœnderjyland*, revint du Groënland avec une cargaison de 343 tonnes, pour lesquelles il fut payé une contribution de 3 rigsdalers par tonne. Cette quantité de cryolithe fut mise en œuvre dans la fabrique de Th. Weber et Comp., dans les environs de Hadersleben. L'année suivante, une frégate apporta 800 tonnes, pour lesquelles on paya une contribution de 12 pour 100 en nature. Le gouvernement ayant fait vendre aux enchères les 96 tonnes provenant de cette contribution, on obtint un prix de 5 rigsdalers 38 skillings la tonne. En 1858, la quantité de cryolithe importée était déjà de 2359 tonnes $^3/_{11}$, et la tonne fut vendue aux enchères publiques 14 rigsdalers 10 skillings.

A ce moment, on avait acquis la certitude que les gisements de cryolithe étaient très-abondants et que de longtemps encore ils ne pourront être épuisés. En conséquence, le gouvernement leva certaines restrictions qu'il avait imposées à la Compagnie. Celle-ci fut autorisée à extraire des mines autant de cryolithe qu'elle voudrait, en payant un droit de 12 pour 100 de la quantité de minerai expédiée du Groënland. D'autres Sociétés obtinrent également la

---

(1) 1 rigsdaler = 96 skillings = 2 marcs 25 = 2 fr. 81 environ.

permission d'extraire la cryolithe. Telle fut la Société des mines anglo-groënlandaises, qui avait été fondée par le conseiller de commerce Lund pour l'exploitation, dans le Groënland, des minerais de cuivre, et qui n'y avait pas trouvé son compte. Les maisons Halbersladt et Comp., et Puggaard, à Copenhagen, obtinrent aussi la même permission; mais l'entreprise de ces deux Sociétés n'eut point de succès, parce que, dans les points qui leur furent désignés, la cryolithe se trouvait à une telle profondeur que l'exploitation ne pouvait rapporter aucun profit.

En raison de ces faits, MM. Thomsen et Hawih obtinrent, en septembre 1864, pour une période de vingt années, le droit exclusif d'exploiter la cryolithe à Ivitût et de l'exporter. Plus tard, la concession de ce droit fut reportée sur une association d'industriels qui s'est formée sous le nom de *Société métallurgique et commerciale de cryolithe.*

Depuis 1856 jusqu'en 1873, 226,611 tonnes $^{2}/_{11}$ de cryolithe ont été transportées du Groënland en deux cent soixante-cinq chargements et sur deux cent trente-six vaisseaux. Dans cet espace de temps, dix vaisseaux, faisant le voyage dans ce but, ont sombré.

A partir de 1865, la cryolithe commença aussi à se vendre en Amérique. Pour les voyages aller et retour, l'Amérique est plus favorablement située que l'Europe; mais les vaisseaux américains, en bois de pin, étaient mauvais; aussi ont-ils fait naufrage et subi des avaries dans une proportion beaucoup plus considérable que les vaisseaux européens.

Remarquons aussi que la tonne danoise vaut 6 quintaux, et que, par suite, le nombre précédent donne, pour la quantité de cryolithe transportée, 1,359,667 quintaux $^{1}/_{11}$ ou 68,000 tonnes (1 tonne = 20 quintaux).

Jusqu'en 1873, c'est dans l'Amérique qu'a été écoulée la plus grande partie de la cryolithe extraite des mines groënlandaises. C'est qu'il avait été stipulé dans un traité que l'Amérique recevrait chaque année 6000 tonnes et l'Europe 4000 seulement.

En 1873, la cryolithe avait déjà rapporté au gouvernement danois une somme de $^{1}/_{2}$ million de rigsdalers.

Il existe en Europe quatre fabriques qui ont été fondées pour travailler la cryolithe, savoir :

1° A Oersund, près Copenhague, fabrique fonctionnant depuis février 1858;

2° La fabrique d'alun d'Harbourg, ouverte vers 1860;

3° Goldschmieden, près Deutsch-Lissa, en Silésie (1).

4° A Varsovie, la fabrique de Hirschmann, Kijevski et Scholze.

En Amérique, il n'existe qu'une fabrique de cryolithe, celle qui a été fondée en 1866, à Natrona, près Pittsbourg, en Pensylvanie; mais elle s'est agrandie d'une manière considérable, et consomme chaque année 6000 tonnes de cryolithe, c'est-à-dire près de 50 pour 100 de plus que toutes les fabriques européennes ensemble.

Voici maintenant quelques détails sur la localité où sont situés les gisements de cryolithe et sur le mode d'extraction de ce minerai ;

Ivitût (on écrit aussi Ivigktût, Iviktout, Ivikaet, Ivigtok, Evigtok), est situé dans une vallée, dans la partie méridionale de la baie d'Arsuk (aussi Arktut, Arksuk), à 61° 12′ de latitude nord et 48° 10′ de longitude ouest.

La baie d'Arksuk est presque complétement séparée de la pleine mer par de hautes îles montagneuses. La forme irrégulière de cette baie et les montagnes dont elle est entourée font que la température y est relativement modérée et l'intensité des vents assez faible. Cependant le vent du sud-est y souffle souvent avec une violence d'ouragan.

La végétation est, pendant les trois mois que dure l'été, d'une abondance extraordinaire pour le Groënland. C'est à cette circonstance qu'est dû le nom d'*Ivitût;* ce mot, en effet, signifie dans l'idiome groënlandais : un lieu herbu. En arrière des carrières de cryolithe, des ruisseaux descendent des montagnes où ils sont formés par la fonte des neiges, et se réunissent en deux fleuves qui serpentent à travers la vallée au milieu d'une épaisse forêt de

(1) Cette fabrique emploie maintenant la bauxite au lieu de la cryolithe. R. B.

saules. Celle-ci couvre environ un espace d'un quart de lieue; elle est formée principalement de *salix glauca* (*oppik sêrssok*, ou *orpik soak*, c'est-à-dire arbre haut) entremêlés de *salix arctica* plus petits, et çà et là de sorbiers groënlandais (*pirus americana*), et de *quaners*, dont les pétioles aromatiques des feuilles sont fort goûtés par les indigènes et les Européens. (*Archangelica off.*)

La terre, à Ivitût, est plus abondamment couverte de gazons verts qu'en aucun autre point du Groënland. Elle se pare même de fleurs : le *polygala*, la dent-de-lion et autres composées; la saxifrage, les renoncules, les potentilles et autres fleurs de la famille des rosacées, ainsi que divers genres de rumex. On y trouve, en outre, comme dans le reste du Groënland, et particulièrement au pied des montagnes dont la hauteur est de 800 à 1200 pieds, l'*empetrum*, l'airelle, le genièvre (*juniperus nana*), le bouleau nain (*betula nana*), le saule nain (*salix herbacea*), et semblables.

Le règne animal est également abondamment représenté. La gelinotte blanche (*tetrae Reinhardsi*), le lièvre changeant (*lepus glacialis*), le renard de montagne sont très-fréquents; les rochers, sur les bords de la mer, sont couverts de mouettes, de *larus tridactylus*, d'alques, *alea torda*, et autres oiseaux de mer. Les édredons notamment y passent l'hiver. Dans la mer, on fait la pêche à diverses espèces d'animaux marins, en particulier au petit et gras *angmansak* (*mallotus arcticus*) qui abonde à tel point que souvent l'eau de la mer en paraît presque noire. On prend aussi de grandes quantités de merluches (*gadus ovak*). Le fléau de ce pays sont des moucherons en nombre infini qui, vers midi surtout, sont si insupportables que, pour s'en défendre, on est forcé de se cacher le visage derrière un voile. Parmi les animaux domestiques, le chien, la chèvre et le porc sont très-fréquents.

Dans l'origine, cet endroit n'était pas habité; il n'était fréquenté qu'en été par des Groënlandais qui venaient chasser l'*angmansak*, dont ils faisaient leurs provisions pour l'hiver. La cryolithe était utilisée par eux comme matière de construction; ils l'employaient en outre, en poudre, pour la mélanger au tabac à priser; — le même usage est fait de la dolomite, du spath calcaire et autres minéraux faciles à broyer, dans le nord du Groënland, et même, quand ils manquaient de tabac pour faire ce mélange, ils se contentaient de la poudre de cryolithe pure.

Il y avait, dans l'origine, à Ivitût, une petite baie peu profonde. Elle est aujourd'hui comblée par les déchets des carrières, c'est-à-dire par de la pyrite quartzeuse, de la cryolithe impure, etc., et sert d'entrepôt d'où la cryolithe est transportée sur les navires.

Dans le commencement, les carrières de cryolithe s'étendaient jusque dans la baie, mais elles sont maintenant séparées de la mer, la baie ayant été comblée. Le minerai submergé n'était pas pur; il renfermait beaucoup de quartz, de pyrites, etc. Vers l'est, au contraire, où la cryolithe s'étend sur un espace de plusieurs milliers de pieds carrés, elle est blanche et d'une grande pureté. La couche de cryolithe s'étend aussi du côté sud-est, où elle est limitée par le *fjeld* (granite et gneiss), avec lequel elle se rencontre sous un angle de 40 à 60°.

La cryolithe pure et de couleur blanche devient plus rare à mesure qu'on pénètre plus profondément dans le sol, et l'on finit par ne plus rencontrer que la cryolithe *noire* ou plutôt gris-bleu, légèrement transparente, et la cryolithe *impure*. Dans les carrières, la cryolithe forme des couches de blocs superposés. Ces couches sont sillonnées de fentes et séparées entre elles par de minces feuillets d'une masse ferrugineuse qui remplissent les fentes.

L'étendue de la couche de cryolithe est cinq fois plus grande de l'est à l'ouest que du nord au sud (1). Elle s'élève très-peu au-dessus du niveau de la mer, et même, en certains points, lorsque la mer est haute, elle se trouve située au-dessous de ce niveau. Elle était sans doute plus élevée dans des temps antérieurs et s'étendait vers les montagnes, car on a trouvé dans le sud, sur un point situé à 8 pieds de hauteur, un bloc de cryolithe incrusté dans du gneiss.

---

(1) D'après Hoff, ces gisements auraient 150 aunes de longueur sur 30 aunes de largeur. Tayler dit : 30 pieds de longueur sur 80 pieds de largeur. D'après Thomsen, ils mesureraient plusieurs milliers de pieds carrés; d'après Bohn, 30,000 pieds carrés.

Lorsque la cryolithe renferme plus de 20 pour 100 de matières étrangères, elle est considérée comme rebut, car elle n'a plus alors assez de valeur pour couvrir les frais d'exploitation. Les éléments divers dont la cryolithe est mélangée sont en rapport avec la nature des montagnes et du sol environnants (1). Les roches qui prédominent ici sont, comme dans tout le reste de la partie sud du Groënland, principalement du gneiss granitique; ce minéral a une grande analogie avec le gneiss scandinave, parce que, comme ce dernier, il présente tantôt des transitions du granite au gneiss et tantôt de celui-ci dans le schiste micacé au chloritique, et, par suite, aussi dans le schiste corné. Le *field* (nom technique de la roche), à Ivitût se rapproche davantage du gneiss.

La cryolithe et les minéraux qui l'accompagnent se trouvent dans deux carrières. La carrière occidentale est située dans un lit de gneiss lamelleux et de schiste corné.

Le gneiss perd peu à peu sa structure lamelleuse; dans le voisinage de la couche de cryolithe, il ressemble au granit et renferme de nombreuses traces de minerais métalliques. Avant d'arriver à la cryolithe, on rencontre une large veine de quartz et de feldspath. Ces minéraux sont en gros cristaux, mais le quartz est généralement opaque. Cette veine est, dans différentes directions, traversée par des filons de cryolithe qui sont séparés de la couche de cryolithe proprement dite.

Dans ces filons, ainsi que dans la masse qui les entoure, on trouve fréquemment des cristaux de colombite, de mine d'étain, de blende, de molybdénite, beaucoup de galène, de fer spathique, de sulfures de cuivre, de fer et d'arsenic. Sur quelques points on rencontre du kaolin, des cristaux de stannite et du carbonate de fer.

Dans l'une des poches, il existe une large veine de pyrite arsenicale et de spath-fluor pourpre; celui-ci se rencontre aussi dans les fissures du granit et du feldspath, où il recouvre d'une lame bleue les surfaces de séparation, et au milieu d'un autre minerai, tendre et argileux (nacrite?). Il y aussi, dans la même cavité, une veine épaisse de cryolithe noire, à laquelle sont mêlés des pyrites cuivreux et ferrugineux et du feldspath rouge.

Le feldspath est souvent effleuré et fortement fendillé; par suite probablement de l'infiltration des eaux favorisée par les nombreuses fentes, il s'est formé un minéral nouveau, qui paraît être un produit de décomposition du feldspath; ce minéral ressemble à l'agaric des montagnes, il est d'une consistence tendre et d'une couleur blanc jaunâtre.

Au milieu du feldspath effleuri se trouve une couche de galène à grains fins, entremêlée de feldspath et de sulfures de fer et d'arsenic; la présence de ces matières a dû accéler considéblement l'efflorescence du feldspath dans cette partie de la couche; la galène est même, par places, transformée en sulfate, et toute la couche est recouverte d'ocre de fer. La galène, finement granuleuse, prend peu à peu une structure à grains plus volumineux, ayant la forme de lamelles cristallines; on y trouve alors, comme incrustés, de la pyrite cuivreuse amorphe et de gros cristaux de fer spathique. A la limite du feldspath, on rencontre du quartz en cristaux souvent volumineux.

Après la veine quartz et feldspath vient le gneiss, qui se rapproche davantage du granit, et dans lequel se trouve la véritable couche de cryolithe. Le gneiss perd peu à peu sa structure granitique, de sorte que dans la carrière orientale il redevient mou comme dans l'occidentale.

La cryolithe forme un lit parallèle aux couches de stratification et s'inclinant légèrement vers le sud; sa direction principale est celle de l'est à l'ouest. Dans les montagnes de gneiss plus élevées et situées vers le sud, on rencontre, à deux pieds de distance environ de la cryolithe; à la même profondeur qu'elle et parallèlement à sa direction, une veine de fer

(1) *Bericht einer mineralogischen Reise in Grœnland*, 1803 *bis*, 1813, sous forme d'un journal. Le manuscrit se trouve dans les archives du commerce royal, à Copenhague. — Giesecke, *Greenland* (dans la *Edinburgh Encyclopœdia*. 1861). — Th. Hoff, *Om Tinstenes Forekamst ved Ivikaet ved Arsut Fjord i Syd Grœnland* (dans *Videnskabelige Meddelelser fra den naturistoriske Forening; Kjœbnhavn*, 1854). — J.-W. Tayler, *On the cryolithe of Erigton, Greenland* (dans *Proceedings of the Geological Society*, janvier 1856). — H. Reum, *Gronland geographisk emd statisk beskreven* (*Kjœbnhavn*, 1857). — J. Thomsen, *Nagle Medelelser angadende Kriolythindustrieen* (dans *Thamsen's Tidskrift for Physik und Chemie* (*Kjœbnhavn*, 1862).

spathique, plus bas, une veine de cristaux de quartz, et, plus profondément encore, une veine de galène argentifère qui, par endroits, pénètre dans la cryolithe à une profondeur de plusieurs pieds, mais n'atteint jamais le gneiss. C'est cette veine argentifère que devait exploiter la Compagnie anglo-groënlandaise, mentionnée plus haut. D'après Tayler, ce minerai renferme 83 $^1/_2$ pour 100 de plomb et 45 onces d'argent par tonne; d'après Hagemann, l'argent s'y trouve dans la proportion de 5 pour 1,000.

La cryolithe est, dans les premières portions superficielles, mélangée de galène, de pyrite cuivreuse et de fer spathique; mais, dans tout le reste de la couche, elle est complétement pure et d'un blanc mat, si ce n'est dans les fentes, où elle est recouverte d'un enduit superficiel de jaune d'ocre, formé par le fer spathique en présence de l'eau.

Au milieu de la cryolithe, on trouve une veine de spath-fluor pourpre foncé; en différents points, on y rencontre aussi du calcaire, et, à la surface, la couche est, dans sa plus grande partie, recouverte d'une nappe d'argile et de sable. Entre l'argile et la cryolithe, ainsi que dans plusieurs enfoncements, on rencontre divers minéraux constitués par des produits de décomposition de la cryolithe. C'est à 10 pieds environ au-dessous de la surface que la cryolithe est la plus pure.

A mesure qu'on descend plus profondément, elle devient de plus en plus compacte et faiblement transparente; sa couleur devient d'un gris assez foncé, avec un reflet bleuâtre; à 15 pieds de profondeur, elle est très-foncée, et, plus bas encore, elle est complétement noire.

A la chaleur rouge, la cryolithe noire perd environ 1 pour 100 d'humidité et une partie de sa solidité; elle devient alors plus mate et complétement blanche, comme à la surface. Tayler conclut de ce fait que toute la cryolithe a, dans l'origine, été noire.

Dans les couches plus profondément situées, notamment dans le voisinage des enfoncements, on a rencontré, en divers points, de la cryolithe blanche. Près des parois de ces enfoncements, on en a trouvé de beaux cristaux incolores et du système trikline. Dans ces enfoncements, qui affectent souvent la forme de cylindres verticaux, on trouve la plupart des minéraux formés par les produits de décomposition de la cryolithe. Ce sont des combinaisons de fluorure d'aluminium, de fluorure de calcium et de fluorure de sodium; ils renferment, par conséquent, de la silice. Parmi ces minéraux sont : la thomsenolithe, la pachnolithe, la hagemannite, l'arksutite, la gæarksutite. Ce dernier minéral est formé par du fluorure d'aluminium et du fluorure de calcium; il se trouve entre la cryolithe et l'argile, sous forme d'une masse blanche de 1 à 2 pouces d'épaisseur; humecté, il devient transparent et d'une consistance gélatineuse, ce qui le fait appeler par les ouvriers *savon*, et employer comme tel.

La majeure partie de la cryolite employée dans l'industrie renferme de 10 à 20 pour 100 de matières étrangères; au delà de ces proportions, elle est considérée comme rebut. Parmi les substances avec lesquelles elle est mélangée, les principales sont : le quartz, le fer spathique, la galène, les sulfures de cuivre et de fer, le spath calcaire et le spath-fluor.

On extrait principalement la cryolithe d'une carrière à ciel ouvert, mesurant 30,000 pieds carrés, et située à une profondeur de 40 pieds au-dessous du niveau de la mer, pendant la haute marée. Les travaux, dans cette carrière, durent chaque année depuis le mois d'avril jusqu'à la fin du mois de décembre. Pendant le reste de l'année, on travaille dans une mine couverte de 200 pieds carrés de section, à une profondeur de 100 pieds, et dans une autre creusée presque perpendiculairement dans la montagne. Jusqu'à présent, la couche de cryolithe n'a encore nulle part été percée jusqu'au fond.

L'eau et le froid sont les principaux ennemis du travail dans les carrières ouvertes. L'eau de la pluie et celle des montagnes suintent à travers la surface du sol crevassé par le froid de l'hiver et s'accumulent dans la carrière; même l'eau de la mer, pendant les hautes marées, s'y fraie un chemin, à travers la digue formée avec des minerais de déchet pour combler la baie. Le froid transforme bientôt toute cette eau en glace, laquelle, avec la neige qui vient s'y ajouter, forme une couche compacte qui remplit toute la carrière et qu'il est extrêmement difficile d'enlever. Pour éviter ce grave inconvénient, on a construit une petite écluse, dont la sole est à 4 pieds $^1/_2$ au-dessous du niveau de la mer pendant la haute

marée; grâce à cette construction, l'eau, en hiver, remplit la carrière d'un seul coup, et alors la congélation ne peut plus s'étendre jusqu'au fond.

Dans l'hiver de l'année 1870-71, lorsque le froid a atteint 19°.5 centigrades, la couche de glace dans la carrière n'avait que 18 à 20 pieds d'épaisseur. Au printemps, on rompt la glace et on épuise l'eau au moyen de machines à vapeur. Celles-ci ne sont qu'au nombre de cinq. Le charbon de terre est relativement bon marché, parce qu'il est apporté par les navires auxquels il sert de lest. Le transport de la cryolithe sur les navires a lieu depuis le mois d'avril jusqu'au mois d'octobre.

Le travaux d'exploitation se divisent en quatre parties : le sautage, le triage, le transport sur l'entrepôt et l'empilage.

On fait sauter au moyen de la poudre de mine. Les forures, qui sont dirigées obliquement pour qu'elles exigent moins de poudre, ont de 1 à 6 et généralement 3 pieds de profondeur. Dans les mois les plus propices aux travaux, c'est-à-dire en juin et juillet, on emploie par mois 700 livres de poudre. On compte 1 livre de poudre par chaque mine, au moyen de laquelle on fait sauter, en moyenne, 60 pieds cubes de cryolithe, dont $^1/_3$ à $^1/_2$ de déchet. Deux mineurs peuvent, dans une journée de travail de dix heures, creuser et faire sauter quatre mines de 3 à 4 pieds.

Pour trier et briser les blocs détachés par la poudre, on se sert de gros marteaux et de pioches; la cryolithe en morceaux est amenée sur des charrettes à un chemin de fer où on la charge sur des wagons contenant chacun environ 4,700 livres. Ceux-ci montent d'abord un chemin oblique, à l'aide de la vapeur; puis ils sont traînés par des ouvriers jusque sur le lieu d'entrepôt.

Dans la carrière couverte, les parois, aussi bien que le fond, sont de cryolithe. Mais on travaille surtout dans le sens de la profondeur. Une machine à vapeur monte les pierres et pourvoit à l'aération de la mine.

Dans le puits, la cryolite se trouve seulement en blocs ronds que l'on fait sauter. Au point de vue minéralogique, cette mine est intéressante, parce qu'on y rencontre presque tous les minéraux d'Ivitût. On travaille partout à la lumière de lampes à huile ordinaires, parce qu'il n'y a pas d'explosion à craindre.

Le nombre d'ouvriers est actuellement de cent cinquante environ en été et trente à cinquante en hiver. A ce nombre il faut ajouter le personnel de l'administration qui se compose d'un directeur, d'un sous-directeur, d'un médecin, d'un maître des magasins, d'un machiniste et d'un contrôleur délégué par le gouvernement.

Les maisons, à Ivitût, sont à un seul étage, en raison de la violence peu commune des vents sud-est. Le bâtiment où sont installés les machines et les ateliers sont situés entre l'entrepôt et les carrières; les habitations se trouvent, pour la plupart, à l'est et à l'ouest des carrières.

Il y a à Ivitût une cuisine à la vapeur, une boulangerie, une brasserie, une grande étable à cochons; à une certaine distance, dans la vallée, par précaution contre l'incendie, sont trois magasins de poudre et une maison pour conserver les matières inflammables. Près de la maison du directeur est un petit jardin ; un autre se trouve plus loin, dans la vallée ; dans ces derniers, des plantes potagères de toutes espèces viennent en perfection.

LE TRAVAIL DE LA CRYOLITHE

Dans la fabrique d'Œrsund, on réduit la cryolithe en poudre fine, dans des moulins, au moyen de meules à arêtes vives; puis on la tamise et on la mélange avec de la craie bien lavée, séchée et passée au crible. La quantité de craie ajoutée dépend de la pureté de la cryolithe. Comme celle-ci contient ordinairement 84 à 88 pour 100 de cryolithe pure, on lui ajoute aujourd'hui une fois et demie sa quantité de craie. Celle-ci est tirée, par la fabrique en question, des roches crayeuses du mont Stevns, situé sur la côte orientale de l'île de Zeeland.

Le mélange de cryolithe et de craie était auparavant calciné pur. Mais alors, malgré la pulvérisation la plus fine et le plus grand soin apporté dans la préparation du mélange, on ne

pouvait empêcher que des portions de cryolithe ne fussent englobées par l'aluminate de soude qui se formait, et, par suite, soustraites à la décomposition, ce qui diminuait beaucoup le rendement. Il n'y a que peu d'années que MM. Hagemann et Zœrgensen, après de nombreuses recherches, sont parvenus à trouver un procédé par lequel cette perte est évitée.

La réaction entre la cryolithe et la craie est la suivante :

$$Al^2Fl^6, 6NaFl + 6CaCO^3 = Al^2O^3, 3Na^2O + 6CaFl^2 + 6CaO^2.$$

L'aluminate de soude est le produit utile ; le fluorure de calcium était considéré comme résidu. Or, c'est précisément ce fluorure que MM. Hagemann et Zœrgensen cherchèrent à utiliser, en mêlant intimement le mélange de cryolithe et de craie avec la quantité correspondante de ce résidu (spath-fluor). Cela nécessita des dépenses assez considérables, car le nombre de fours à dû être doublé; mais le rendement, qui était de 12 à 13 pour 100 de soude, s'éleva respectivement à 18 et 68 à 70 pour 100 ; les frais supportés se trouvèrent donc largement compensés.

Il est de la plus grande importance que le mélange soit exposé à l'action d'une chaleur rouge uniforme, assez forte pour opérer le fusionnement et la décomposition des substances, mais insuffisante pour les faire fondre complétement, ce qui aurait pour effet d'empêcher en partie la décomposition et de rendre le lessivage plus difficile. L'expérience a démontré qu'un four à reverbère ordinaire ne peut pas être employé pour cette calcination, parce que la chaleur ne peut y être distribuée avec assez de régularité sur toute la surface du plancher. En certains points la chaleur est si intense que la masse se liquéfie, tandis qu'en d'autres elle est inférieure au degré nécessaire pour que la décomposition puisse avoir lieu. De sorte que, pendant qu'on remue les matières, beaucoup de cryolithe de la portion fondue est enveloppée par la craie qui la protége définitivement contre la décomposition.

M. Thomsen a construit un four à reverbère, dans lequel la sole est chauffée à la fois directement et indirectement. Le four est bâti en carreaux réfractaires minces, supportés par des piliers en maçonnerie. Il y a deux foyers : l'un chauffe la sole par sa surface inférieure, avec laquelle sa flamme se met en contact; l'autre foyer, placé à l'extrémité opposée du four, chauffe la sole en dessus. Par cette disposition des deux feux aux extrémités opposées du four, on réalise à la fois l'absorption de la fumée et l'uniformité du chauffage. La flamme du second feu, après avoir parcouru la sole, se réunit à la flamme du foyer inférieur, pour se porter à la voûte du four, ce qui en empêche le refroidissement.

La longueur du four est d'environ 13 à 15 pieds ; sa largeur est de 8 pieds, en la comptant sur la corde de la courbure dont la longueur de développement est de 12 pieds.

Un des fours ainsi construits a pu fonctionner pendant six mois, durant lesquels il y a été calciné 23,000 quintaux de mélange, sans nécessiter aucune réparation. La quantité de combustible est le $^1/_8$ de la matière à calciner.

Après la calcination, on lessive la masse dans l'eau. De l'aluminate de soude se dissout et du fluorure de calcium reste à l'état insoluble. Le lessivage se fait dans des réservoirs en bois munis d'un double fond ; la lessive, si l'opération est bien exécutée, est d'une force d'environ 33° Baumé.

L'acide carbonique, par lequel on traite la solution d'aluminate de soude pour en précipiter l'alumine, s'obtient en brûlant du fraisil dans un four à cryolithe. En introduisant ce combustible dans le four, il faut en régler la quantité de manière qu'il ne puisse y avoir sursaturation par l'acide carbonique, car la présence du carbonate de soude est très-défavorable à la clarification. On laisse l'alumine se déposer, puis on sépare la solution de soude qui surnage, et on la concentre à l'aide de la chaleur qui reste encore disponible dans le four. Après un repos de huit à dix jours, le liquide abandonne la plus grande partie de son alumine sous forme de cristaux qui, après avoir été égouttés et séchés, peuvent être livrés au commerce.

Les cristaux de carbonate de soude pur qui s'effleurissent facilement n'étaient pas bien vus dans le commerce; c'est pourquoi, à l'époque où l'on employait la cryolithe pure, il fallait leur ajouter du sulfate de soude pour les rendre semblables au carbonate anglais. Plus tard, lorsque la cryolithe employée était moins pure, il se formait une quantité suffisante d'acide

sulfurique par oxydation des sulfures métalliques mélangés à la cryolithe (galène, pyrites cuivreuse et ferrugineuse).

Le précipité produit dans la lessive n'est pas de l'alumine pure, il est formé par une combinaison définie d'alumine, de soude, d'acide carbonique et d'eau :

Alumine	45 pour 100.
Carbonate de soude	20 —
Eau	35 —

Ce précipité se sépare facilement du sein du liquide et se dépose au fond du vase sous forme d'un amas de grains fins.

La combinaison sodique ne peut être complétement purgée d'alumine que par un lavage prolongé dans l'eau bouillante. L'alumine ainsi séparée est d'un aspect gélatineux. Mais on n'a pas recours à cette opération, on se borne à affranchir l'alumine de la lessive adhérente, puis on la mélange avec de l'acide sulfurique étendu, et on la clarifie par un repos de quelque temps. On évapore ensuite le liquide clair à consistance sirupeuse et on le distribue dans des formes, où il se solidifie sous forme de plateaux qui ressemblent à de la porcelaine. C'est l'*alun concentré* du commerce.

Comme elle a été dissoute dans de la soude, l'alumine ne contient que des traces de fer (0.01 pour 100). Elle ne renferme pas non plus d'acide sulfurique libre. On en prépare de diverses qualités dans lesquelles l'alumine entre dans les proportions de 12 à 20 pour 100. Cette dernière sorte, qui ne peut être obtenue qu'au moyen de la cryolithe, est la seule qu'il soit besoin d'obtenir assez poreuse pour la rendre facilement soluble. La demande de ce produit dépasse sa production; dans ces dernières années Œrsund, était le seul endroit où on le fabriquait.

Cette usine met en œuvre chaque année 40,000 quintaux de cryolithe dont le prix, dans les ports du nord de l'Europe, peut être évalué à 3 et 3 $^1/_2$ rigsdalers le quintal. Depuis qu'elle a à soutenir la concurrence que lui fait la soude à meilleur marché, obtenue au moyen du sel marin, ainsi que les préparations aluminées au moyen de la bauxite, la fabrique d'Œrsund, outre le sulfate d'alumine, la soude cristallisée et calcinée, produit aussi du carbonate de soude, de la soude caustique et de l'acide sulfurique pour son propre usage.

On a, de plus, trouvé le moyen d'utiliser le spath fluor obtenu comme produit secondaire; nous avons vu déjà qu'on l'emploie pour l'ajouter au mélange de cryolithe et de craie; mais on a, en outre, imaginé de le faire entrer dans la fabrication du verre et de l'émail des poteries de grès ou d'argile.

Le spath fluor de cette fabrication est, d'après M. Hagemann (1), composé de la manière suivante :

Fluorure de calcium	62.01 pour 100.
Carbonate de chaux	11.89 —
Chaux	5.62 —
Carbonate de potasse	0.37 —
— de soude	3.94 —
Magnésie	0.93 —
Silice	3.78 —
Oxyde de fer	5.00 —
Alumine	5.00 —
Eau	1.45 —

Au commencement, il n'était employé dans la verrerie que comme moyen de fusion. Mais on reconnut bientôt que l'utilité de son usage ne consistait pas seulement en ce qu'il rendait la composition vitrée plus fusible; grâce à sa présence, on obtient aussi un verre mieux fondu et plus résistant. Le verre supporte alors une plus grande quantité de chaux, ce qui augmente également sa force de résistance. Ce spath fluor renferme du fer, ce qui fait qu'on ne peut l'employer que pour le verre à bouteilles.

---

(1) Hagemann, Sur l'importance du spath fluor dans l'industrie [*Journal de chimie appliquée* (en danois), 1874, p. 353.]

Le dégagement de gaz fluo-silicique auquel il donne lieu et qui attaque le four, ne permet qu'une application fort restreinte du spath-fluor. Dans la verrerie, à Kastrop, on en ajoute 6 pour 100 à la poudre ordinaire de feldspath. La fabrique de verre *Liliedal's Actie-Bolag*, en Suède, emploie 9 pour 100. On peut aller jusqu'à 20 p. 100. Une analyse du verre de la fabrique suédoise montre qu'il contient du fluor dans la proportion de 1.75 pour 100. Dans 9 pour 100 de spath fluor, il y a 2.7 pour 100 de fluor; de sorte que 1 pour 100 environ s'est volatilisé; le reste a été absorbé par le verre, qui en est devenu plus beau et plus solide.

Sur les articles de grès ou d'argile, on obtient, au moyen de ces résidus de sphath fluor, un bel émail d'un blanc légèrement bleuâtre.

En Amérique, on a également employé la cryolithe dans la fabrication du verre. A Philadelphie, il s'est formé une entreprise considérable qui a pour objet cette matière première. (*The hot cast Porcelain Company.*) (1).

On y fabrique, avec de la cryolithe pure, un verre d'un blanc laiteux et faiblement transparent, et un verre opaque, de couleur unie, ou en imitation de marbre, pour lequel on emploie de la cryolithe impure. Le mélange pour le verre laiteux est le suivant :

Oxyde de zinc.....	1 partie.
Cryolithe.....	4 parties.
Sable.....	10 —

On fond cette masse dans des pots ordinaires en terre de pipe; pendant cette fusion, il se dégage beaucoup d'acide fluosilicique (2); cependant la terre de pipe n'en est pas beaucoup attaquée. Le dégagement de gaz a lieu durant toute la fusion; il continue même faiblement pendant qu'on travaille la masse fondue. Le verre obtenu est d'une dureté et d'une solidité remarquables; il n'est pas attaqué par les acides forts, même à l'état de poudre. D'après l'analyse de M. Hagemann, la composition de ce verre est la suivante :

Oxyde de zinc.....	6.50
Silice.....	63.40
Alumine.....	3.67
Soude.....	5.85
Oxydes de fer et de manganèse.....	4.40
Cryolithe non décomposée.....	15.14

(Après deux dosages de fluor) (3).

Les propriétés de ce verre sont dues sans doute à la présence de cryolithe non décomposée, car un verre de la composition ci-dessus, mais sans addition de fluor, est transparent et incolore. Avec une faible quantité de cryolithe, on obtient un verre d'un blanc laiteux transparent, brillant, réfractant fortement la lumière et d'une grande solidité. Avec une dose de cryolithe un peu forte, le verre est opalescent; avec une dose considérable, le verre est opaque et semblable à de la porcelaine.

(*La suite des rapports à la prochaine livraison*).

---

(1) Dans des fabriques de Bohême et de Silésie, on avait déjà, quelques années auparavant, employé la cryolithe à la fabrication d'un verre analogue au *hot cast porcelain*; le verre se trouve dans le commerce sous le nom de *verre laiteux* (*Milchglas composition*). (Comparer P. Weiskopf, *Dingler's Journal*, t. CLXXXIX, p. 180. — *Deutsche Industriezeitung*, 1868, p. 318. — *Wagner's Jahresbericht*, 1868, p. 371.)

(2) Le fluorure de silicium qui se forme dans cette circonstance pourrait être utilisé à la production d'acide hydrofluosilicique qui a une si grande importance pour l'industrie. Mais, jusqu'à présent, on ne paraît pas encore s'être occupé de cette application. (Comparer p. 315 de ce rapport.) R. B.

(3) Les nombres donnés par M. Benrath pour la composition du verre américain ne s'accordent pas avec ceux qu'on vient de citer. Il a trouvé 10.99 pour 100 d'alumine, 67.07 pour 100 de silice, 19.83 pour 100 de soude, et point d'oxyde de zinc (*Dingler's Journal*, t. CXCII, p. 239. — *Wagner's Jahresbericht*, 1869, p. 329). Une analyse, exécutée par M. Williams, à Philadelphie, concorde cependant notablement avec l'analyse ci-dessus (*Chemical News*, 1869, p. 25. — *Dingler's Journal*, t. CXCII, p. 42. — *Wagner's Jahresbericht*, 1869, p. 331).

FABRICATION DE L'OUTREMER

Par C. Fürstenau.

Nous avons déjà eu l'occasion (1) d'exposer les considérations qui nous font envisager l'outremer comme un silicate double de soude et d'alumine, dans lequel une partie de l'oxygène est remplacée par du soufre, et nous avons montré que la substitution a lieu de telle sorte que les composés sulfurés qui en résultent correspondent exactement, par leur constitution, aux composés oxygénés dont ils prennent la place. Du rapport du soufre à l'oxygène dépend le pouvoir colorant du produit, de même que la nature du silicate influe sur sa richesse en alun. Mais on ne saurait, par des chiffres ou des formules, préciser le degré de cette dépendance, car l'analyse se prêterait difficilement à fournir ces données.

Peut-être par voie de synthèse, et surtout par l'étude rigoureuse des composés du sulfure de silicium, du sulfure d'aluminium et du sulfure de sodium, parviendrait-on à projeter quelque clarté sur la question, mais ces travaux, toutefois, ne pourraient point s'exécuter dans un laboratoire de fabrique ni avec des ressources insuffisantes (2).

Des observations nombreuses nous ont démontré que deux silicates d'alumine seulement peuvent servir à la préparation de l'outremer; ce sont ceux dont la composition est exprimée par les formules :

$$2\,Al^2O^3.3\,SiO^3 \quad \text{et} \quad Al^2O^3.2\,SiO^3$$

Ils fournissent des couleurs ayant des propriétés différentes, suivant qu'ils ont été traités par le bisulfure ou par le pentasulfure de sodium; ainsi :

I. $2\,Al^2O^3.3\,SiO^3$, traité par NaS^2, donne un produit d'un bleu clair, mais ayant un faible pouvoir colorant.

II. $2\,Al^2O^3.3\,SiO^3$, traité par NaS^5, donne un bleu foncé pur et d'une coloration puissante.

Les deux couleurs qui précèdent ne renferment pas d'alun.

III. $Al^2O^3.2\,SiO^3$, traité par NaS^2, donne un produit rougeâtre et clair, pas très-pur.

IV. $Al^2O^3.2\,SiO^3$, traité par NaS^5, donne un bleu violet foncé, d'un grand pouvoir colorant.

Les deux dernières couleurs contiennent de l'alun.

Les kaolins, dans lesquels l'alumine et la silice se trouvent dans des proportions autres que celles que nous venons d'indiquer, donnent des mélanges d'outremer de diverses espèces, et si, dans des circonstances particulières, ils fournissent parfois un produit analogue au numéro III, ce produit est d'une couleur trouble.

Dans le choix du kaolin, il faut surtout être attentif à ce qu'il ne soit pas mélangé de parties pierreuses, même à l'état très-divisé; car, avec de tels kaolins, on ne peut produire de couleurs pures. Pour régler la dose de silice, on emploie du quartz finement pulvérisé et lavé, ou bien de la poussière de silice lavée et calcinée.

L'état actuel de la question ne permet évidemment pas d'établir des formules de mélange qui aient une valeur scientifique; cependant l'auteur croit pouvoir présenter quelques formules purement empiriques, mais dont l'observation ne saurait être que très-utile.

Pour bleu pur :

$$1.\quad 2\,Al^2O^3.3\,SiO^3 + 4\,NaO.CO^2 + 4\,C + 7\,S.$$

Pour produits alunés rougeâtres, grand pouvoir colorant :

$$2.\quad Al^2O^3.2\,SiO^3 + 4\,NaO.CO^2 + 8\,C + 16\,S.$$

(1) Voy. *Wochenschrift d. Gewerbevereins*, 1875, p. 576.

(2) Dingler, 1874, t. CCXIII, p. 88.

Dans la formule 1, on peut remplacer le carbonate de soude par le sel de Glauber, pourvu qu'on ajoute assez de charbon pour que tout l'oxygène puisse former de l'oxyde de carbone. Ces couleurs deviennent d'un bleu clair et ont un pouvoir très-faible.

Dans la formule 2, on peut diminuer le carbonate jusqu'à $3\,NaO.CO^2$, mais on le fera aux dépens du pouvoir colorant.

Les formules qui précèdent sont calculées pour des matériaux chimiquement purs.

Dans la fabrication industrielle, on s'est, depuis une dizaine d'années, occupé surtout à pouvoir calciner à bleu en une seule cuisson; c'est presque le seul progrès qu'on recherchât. L'auteur a déjà, dans un article antérieur, fait connaître son avis à ce sujet, et il a de plus, dans ces dernières années, eu une occasion toute spéciale pour essayer ce procédé sur une grande échelle; mais, cette fois encore, il est arrivé à ce résultat que, ni dans le fourneau à réverbère, ni dans le fourneau circulaire, on ne peut, avec une certitude absolue, produire, par une seule cuisson, un outremer qui n'ait pas besoin d'une seconde opération pour devenir parfaitement bleu.

Aussi a-t-on cherché à modifier le fourneau; en outre de la grille, on y a introduit deux autres étages encore, l'un pour la calcination à bleu, l'autre pour le séchage. La capacité d'un tel fourneau est ordinairement suffisante pour recevoir 30 à 35 quintaux de matière. La durée du chauffage est de trente-six heures; celle du refroidissement est de dix jours.

Lorsqu'il s'agit d'un outremer de soude, les morceaux complétement bleus sont, après le refroidissement, immédiatement mis en œuvre; ceux qui sont encore verdâtres sont d'abord soumis au grillage. L'outremer au sel de Glauber demande un triage plus minutieux; les angles et les bords, ordinairement blancs, retournent au mélange; le reste est grillé, puis mis en œuvre comme à l'ordinaire.

D'après un autre procédé, on pulvérise les parties vertes sans les laver; on les fait ensuite bouillir à plusieurs reprises (huit fois environ) jusqu'à ce qu'on puisse les débourber; on lave alors, on sèche, on tamise, puis on grille la masse et on la met en pots avec les sels qui se sont formés pendant cette dernière opération.

La durée de fabrication, dans les fourneaux à réverbère, est de trente-cinq jours. Un fourneau produit environ 15 quintaux d'outremer en quinze jours.

Nous allons présenter une autre méthode, c'est celle que nous avons pratiquée et perfectionnée pendant de longues années et avec laquelle nulle autre ne peut rivaliser, tant pour la sécurité et la rapidité de l'opération que pour la beauté du produit.

La principale cause qui a fait adopter les fourneaux à réverbère, c'étaient les faibles dimensions des fourneaux ronds et la non homogénéité des produits qu'ils fournissaient; celle-ci était si notable que, dans une cuisson, il fallait séparer quatre à cinq sortes d'outremer.

Ces défauts ont suggéré à l'auteur de construire un fourneau rond, pouvant contenir 32 à 40 quintaux de mélange. Le fourneau est chauffé en huit heures tout au plus, et ne met que deux jours pour se refroidir, de sorte qu'on peut chauffer deux fois dans une semaine. Un four qui peut tenir 34 quintaux de matière fournit 25 quintaux de vert, dont on retire 18.75 quintaux de bleu tout préparé. En quinze jours, un tel four produit donc 75 quintaux d'outremer bleu, tandis qu'on n'en obtient que 15 quintaux avec un fourneau à réverbère, ayant la même capacité et fonctionnant pendant le même espace de temps. De plus, un chauffage de huit heures peut s'exécuter avec toute certitude, tandis que, s'il doit durer trente-six heures, il est nécessairement fait par trois ouvriers différents et échappe à tout contrôle.

Le vert obtenu dans le four circulaire se grille avec du soufre comme d'ordinaire; l'emploi de la vapeur d'eau a rendu cette opération parfaitement sûre. Une petite modification dans le lavage permet de récupérer presque tout l'excédant du sel employé. La durée de la fabrication est de quinze jours.

L'ACIDE SALICYLIQUE ET SES APPLICATIONS

A LA MÉDECINE, A L'INDUSTRIE ET A L'ÉCONOMIE DOMESTIQUE

Par M. le Docteur Friedrich von Heyden (1).

AVANT-PROPOS

Si j'ai écrit ces pages, c'est pour répondre à des sollicitations d'origines diverses. On m'a demandé de condenser en un petit manuel d'une lecture facile, même sans initiation préalable, les résultats qui, depuis la découverte due au professeur Kolbe d'une nouvelle méthode de préparation de l'acide salicylique, ont été obtenus au moyen de cet acide et appliqués à certains détails de la vie pratique. Certes le but indiqué — j'en suis convaincu — eût été plus sûrement atteint par une main plus digne que la mienne. Aussi bien la seule considération qui ait fait taire mes scrupules, la voici : ma collection de documents théoriques et pratiques est si riche qu'il en existe tout au plus une seconde aussi abondamment pourvue. C'est que, attentif à la découverte de Kolbe, dès ses débuts, j'en ai suivi pas à pas les progrès, avec le désir, depuis réalisé, d'introduire dans les opérations techniques, basées sur la chimie, un produit qui devait acquérir une si grande importance.

On a eu la bonté de favoriser mes efforts. Aux personnes qui m'ont si amicalement secondé, j'exprime ici toute ma gratitude; au lecteur, je demande sa bienveillante attention.

Friedrich von Heyden.

Dresde, 28 janvier 1876.

SOMMAIRE. — L'acide salicylique dans la nature. — I. Historique. — II. Emploi en médecine : Chirurgie ; gynécologie; soins des dents; généralités à propos des lésions extérieures, du cancer, etc.; médication interne; diphtérie; maladies de l'estomac, etc.; choléra; petites indispositions stomachales, perte d'appérit, etc.; antifébrile (antipyrétique). — III. Emploi dans l'industrie et dans l'économie domestique : viande; bière; vin; colle-forte, colle de pâte, empois, apprêts de tisserands; œufs, lait, beurre; fruits confits, légumes, etc. — Appendice.

L'Acide salicylique dans la nature.

L'acide salicylique cristallise en aiguilles ou en prismes à quatre pans, incolores et transparents; il fond à 154° centigrades ; la sublimation le décompose partiellement (en acide phénique et en acide carbonique); il est inodore. Il se trouve dans la nature à l'état d'éther méthylique (salicylate de méthyle) dans un liquide oléagineux d'une odeur agréable (Wintergreen-oil), que l'on retire principalement des fleurs de la *Gaultheria procumbens*, plante de la famille des Éricinées qui croit à New-Jersey; cependant il est souillé par un hydrocarbure (composé de carbone et d'hydrogène, non oxygéné) d'une odeur désagréable. Quelques autres plantes contiennent de l'acide salicylique dans leurs fleurs, leurs feuilles ou leur écorce, mais elles n'en renferment que des traces.

I. — Historique.

Pendant longtemps l'essence odorante de gaultheria a fourni aux chimistes la seule matière première servant, d'après les travaux de Cahours, de 1844, à la préparation de l'acide salicylique; car il est aussi difficile qu'improductif de recourir à l'oxydation de la saligénine et de la salicine, glucoside qui se trouve dans l'écorce de saule et d'où provient son nom, ainsi

(1). Leipzig, 1876. Johann Ambrosius Barth, éditeur. — Cette brochure allemande qu'on nous a permis de traduire à nos frais pour le *Moniteur scientifique* et l'*Annuaire Méhu* 1875-1876 (voir son supplément), est la propriété de M. Barth. Elle ne peut donc être reproduite sans son autorisation.

qu'à la méthode découverte par Gerland en 1852, et consistant à faire réagir l'acide nitreux sur l'acide anthranilique.

En 1869, Kolbe et Lautemann sont parvenus à préparer l'acide salicylique synthétiquement, c'est-à-dire au moyen de corps dont il contient les éléments. Voici le procédé : on introduit de l'acide carbonique sec dans du phénol chauffé recouvrant tout au plus à la hauteur d'un pouce le fond d'une fiole à digestion et l'on jette dans ce phénol de petits morceaux de sodium métallique. Ce sodium commence aussitôt à se dissoudre en donnant naissance à un vif dégagement d'oxygène. Lorsque l'opération est bien conduite, on obtient en dernier lieu une pâte blanche épaisse qui contient principalement, à côté d'hydrate d'oxyde de phényle inaltéré du phénylate de soude carbonaté, mais qui renferme, en outre, des quantités importantes de salicylate de soude (1).

Cette synthèse produisit une grande émotion dans le monde chimique; cependant elle ne permettait pas d'obtenir l'acide salicylique en quantité suffisante pour des études étendues. Aussi le précieux produit était-il encore, il y a deux ans, au prix de 50-60 thalers le kilogramme! Pendant ce temps, Kolbe avait été appelé de Marburg à Leipzig; la construction et l'agencement du nouveau laboratoire faisaient doublement appel à son activité. Aussi s'écoula-t-il un laps de temps considérable avant qu'il ne lui fût possible de reprendre ses travaux interrompus (sur l'acide salicylique, l'acide salylique, l'acide chlorosalylique, etc.) »

Pour ces travaux, de grandes quantités d'acide salicylique étaient nécessaires. Aussi Kolbe s'efforça-t-il tout d'abord de trouver une méthode plus commode et plus économique de préparation de cet acide. Pendant l'automne de 1873, il parvint enfin à découvrir un procédé dont les résultats, constatés par une série d'essais en petit, promettaient le succès. *Au sodium, ce métal cher, il substitua les hydrates, à meilleur marché, des alcalis* (soude, potasse, etc.) et fit entrer aussi dans le domaine de la *possibilité d'exécution technique* l'invention, en quelque sorte préparatoire, qu'il avait faite treize ans auparavant. C'est à la faveur de cette considération que furent délivrées les patentes accordées au nouveau procédé. Le rescrit du ministère royal prussien, notamment, insiste particulièrement sur ce point.

C'est dans le laboratoire de l'auteur de ce Mémoire que l'inventeur, son ami, a entrepris sur une grande échelle les essais et les travaux ayant pour objet d'arrêter une méthode qui permît d'introduire dans la grande industrie l'importante découverte de Kolbe (2).

Lorsque, au printemps de 1874, ce savant eut constaté par une série d'essais que l'acide salicylique est doué à un haut degré de propriétés antiseptiques, de nombreux essais furent entrepris dans cette direction et ils produisirent des résultats d'une grande portée.

Depuis cette époque on a vu paraître à foison les publications sur ce sujet. Entrer dans des détails sur chacune d'elles nous entraînerait à dépasser les limites de cette brochure. Nous nous bornerons à des indications qui permettront aux lecteurs de rechercher les Mémoires originaux, s'ils trouvent quelque intérêt à les consulter.

II. — Emploi de l'acide salicylique en médecine.

Le premier succès incontesté de l'acide salicylique, employé comme antiseptique, a été obtenu par la médecine ou plutôt par la chirurgie.

CHIRURGIE

La collection de conférences cliniques (*Sammlung Klinischer Vortræge*) (3) contient (n° 84-85) une monographie très-étendue, dont il a été fait un tirage à part. C'est le Mémoire du docteur C. Thiersch, professeur de chirurgie à Leipzig, intitulé *Klinische Ergebnisse.....* (Résultats cliniques du traitement des blessures par la méthode de Lister et remplacement de l'acide phénique par l'acide salicylique.)

---

(1) Kolbe et Lauteman. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXV, p. 201.

(2) M. le docteur Heyden est le seul acquéreur des brevets de M. Kolbe et le seul, par conséquent, autorisé à fabriquer l'acide salicylique. C'est cet acide que nous vendons sous notre nom. Dr Q.

(3) Librairie de Breitkopf et Hærtel, à Leipzig.

Ce travail très-étendu renferme les observations qui ont été recueillies pendant un an à l'hôpital Saint-Jacob de Leipzig. Elles sont complétées par les diagnostics exacts de 200 maladies et des tableaux représentant les diverses phases du traitement. Le premier tableau de Thiersch (page 678 du Mémoire cité plus haut) contient 45 traitements à l'acide phénique et 45 à l'acide salicylique; le second tableau, 66 traitements à l'acide salicylique et 4 à l'acide phénique seulement. Aujourd'hui, d'après une communication particulière, la section de chirurgie de l'hôpital susdit n'a aucune raison de modifier le traitement des blessures par l'acide salicylique. De ce qui précède, il résulte clairement que Thiersch n'a pas généralisé le traitement de ses malades par l'acide salicylique, avant de s'être assuré par de nombreux essais parallèles comme peut les permettre seul un hôpital aussi grand et aussi célèbre, que ce nouveau traitement méritait la préférence. Le professeur Thiersch dit lui même, à la page 719 de son Mémoire, en quoi consiste la supériorité du nouveau traitement : « Je considère l'action des bandages salicylisés comme aussi certaine que celle des bandages phéniqués de Lister. De plus, l'acide salicylique possède deux avantages : il irrite moins et il n'est pas volatil. On peut donc l'incorporer au bandage et laisser ce dernier en place plus longtemps que s'il était phéniqué, sans compromettre le succès. L'acide salicylique est inodore. Cette considération le recommandera aussi auprès de beaucoup de personnes. »

Pour le traitement des blessures, Thiersch se sert surtout d'eau salicylisée (solution $^1/_{300}$) et de ouate contenant 3 centièmes ou 10 centièmes d'acide salicylique. La toile des Indes (ou fil de jute) salicylisée, récemment introduite dans le commerce, est utile dans les cas où l'on peut remplacer le bandage ouaté, qui est assez imperméable, par un autre plus perméable. Comme on trouve souvent dans le commerce de la ouate contenant trop peu d'acide salicylique, il peut être utile de renvoyer le lecteur aux préceptes donnés par Thiersch (pages 721 et 722 de son Mémoire), d'après Kolbe et d'après le pharmacien Blaser pour le titrage des matières de bandages (1).

Lorsque l'on eut connu les beaux résultats obtenus à l'hôpital de Leipzig, plusieurs autres cliniques (Dresde, Breslau, Berlin, Munich, Rostock, Pétersbourg) adoptèrent également la nouvelle méthode et, comme l'a prouvé l'augmentation de la vente dans les pharmacies, l'exemple donné a été suivi par les particuliers qui s'y sont de plus en plus intéressés.

GYNÉCOLOGIE

Credé (2) et Winckel, cité dans le *Journal médical universel* (3), traitent de l'emploi de l'acide salicylique dans les maladies des femmes. Le premier en a obtenu d'excellents résultats dans la clinique des accouchements de Leipzig ; aussi en recommande-t-il vivement l'usage pour les soins à donner aux femmes récemment accouchées; le second (directeur de l'Institut des accouchements de Dresde) l'a employé et continue à l'employer avec succès pour la désinfection de la cavité abdominale (fibrome de l'utérus) et pour le drainage de cette cavité après les ovariotomies.

MÉDECINE DENTAIRE

Parmi les divers auteurs qui ont traité ce sujet, nous nous bornerons à citer A. Kleinmann et Ostermann (*Journal trimestriel allemand de médecine dentaire* (4). Bons résultats, surtout dans la suppuration et l'inflammation de la pulpe dentaire et le scorbut.

La poudre et l'eau dentifrices à l'acide salicylique sont déjà très-répandus. Ces produits sont très-recherchés et à bon droit, car les propriétés antiputrides de l'acide salicylique arrêtent

---

(1) Ayant traduit dans *Moniteur scientifique* cette partie importante de la brochure de M. Thiersch, nous y renvoyons le lecteur (Voir notre numéro d'octobre 1875, page 934), voir également l'*Annuaire Méhu* que nous avons publié, année 1875-1876.

(2) *Archive für Gynecologie*, t. VII, fasc. 3.

(3) *Allg. med. Zeitung.*

(4) *Deutsche Vierteljahres-Schrift für Zahnheilkunde*, t. XV. (Compte-rendu dans les Annuaires de Schmidt [*Jahresber*], t. CXXVI).

les progrès de la carie dentaire. On a relaté plusieurs fois que l'acide salicylique en *très*-petite quantité bien réparti sur de la ouate et introduit dans la cavité d'une dent malade apaisait en peu de temps la douleur et quelquefois la calmait d'une manière durable.

GÉNÉRALITÉS A PROPOS DES LÉSIONS EXTÉRIEURES, DU CANCER, ETC.

Les résultats précédents, constatés par des personnes compétentes, permettent de prévoir l'action bienfaisante de l'acide salicylique, sur les petites lésions et blessures extérieures. Les lavages et les compresses à l'eau salycilisée ($^1/_{300}$) rendent d'excellents services. Il en est de même d'un mélange intime d'acide salicylique et d'amidon, en proportions diverses selon l'intensité de la suppuration. On saupoudre avec ce mélange. Le produit *pur* et pulvérulent lui-même peut être employé sans hésitation pour guérir rapidement les petites blessures, les abcès, les loupes du visage, les eczémas humides de la tête et du visage.

Le traitement du cancer par l'acide salicylique procure un grand soulagement au malade et à son entourage, car cet acide enlève l'odeur en même temps qu'il assainit, et l'on n'est pas réduit, comme dans le traitement par l'acide phénique, à masquer une mauvaise odeur par une autre non moins suffocante.

Lorsqu'on veut appliquer l'acide salicylique sur les brûlures, il faut avoir soin d'ouvrir auparavant les ampoules.

MÉDICATION INTERNE

M. le docteur C.-F. Kunze publie dans la *Wiener medicinische Presse* (p. 1045) des résultats surprenants obtenus par l'emploi de la soude salicylique; il a traité deux personnes qui avaient souffert pendant plusieurs années de la goutte (podagre) et la guérison a été complète. Le docteur Kunze a ordonné 3 grammes de salicylate de soude par jour.

L'introduction d'un nouveau produit dans le traitement des maladies internes n'a pu naturellement s'opérer qu'avec lenteur et précaution, car d'une part le médecin ne trouve pas toujours de malades atteints des affections pour le traitement desquelles un nouveau médicament paraît être indiqué, et d'autre part nos médecins ne se décident toujours que difficilement — on ne saurait les en blâmer — à préférer des remèdes nouveaux aux remèdes connus ou même à faire des essais avec ceux-là. Il s'agissait d'abord d'établir que l'acide salicylique administré à l'intérieur n'offrait pas de danger pour l'organisme humain. Cette constatation ayant été faite sur plusieurs personnes à Leipzig ainsi qu'à Dresde, on pouvait commencer à gagner les médecins à des essais sur les maladies causées par la formation de petits organismes ou par des décompositions dans le corps.

DIPHTÉRIE

La diphtérie apparut l'année dernière sur divers points de l'Allemagne et y exerça de grands ravages. Le hasard fournissait ainsi pour la première fois au docteur Wagner, à Friedberg, et au docteur Fontheim, à Markoldendorf, l'occasion de combattre par l'acide salicylique cette maladie si redoutée. Les mémoires originaux se trouvent dans le *Journal für praktische Chemie* (t. XI, p. 57 et 211) et *Moniteur scientifique*, année 1875.

Les deux médecins, dans leurs mémoires, sont parfaitement d'accord pour reconnaître la vertu curative de l'acide salicylique dans la diphtérie. Il est aussi un point sur lequel ils insistent tous deux et par lequel le traitement à l'acide salicylique se distingue de toutes les méthodes précédemment employées : c'est l'abréviation éclatante de la durée de la maladie. Voici ce qu'on lit à ce sujet dans le Mémoire du docteur Fontheim, du 9 février 1875 (1) :

« C'est à la fin du mois d'octobre de l'année dernière que je me suis procuré de l'acide salicylique. Depuis cette époque je m'en suis servi exclusivement pour remplacer l'alun dans le traitement de la diphtérie. J'ai traité ainsi trente-deux malades. Aucun d'eux n'est mort.

(1) En raison de la grande importance de la matière et des bienfaisants résultats dont il s'agit, je cite ici Fontheim textuellement.

Ceux qui étaient le plus gravement atteints (c'étaient de beaucoup les plus nombreux) ont été guéris en huit jours, au maximum ; ceux dont l'affection était moins grave l'ont été en deux, trois et quatre jours. Si l'on compare la durée de la maladie avec ce qu'elle était autrefois, la diminution se manifeste à un haut degré. Autrefois, lorsqu'un enfant était atteint au milieu d'une de ces familles qui vivent dans une chambre unique, la contagion gagnait généralement les autres personnes en dépit de toutes les précautions. Depuis que j'ordonne l'acide salicylique même à titre d'agent prophylactique, j'ai eu l'occasion de visiter trois familles, habitant chacune dans une chambre unique et dans chacune desquelles la maladie est restée limitée à un seul individu.

Depuis que je me sers de l'acide salicylique, je n'ai pas observé de diphtérie générale, ni d'inflammation diphtérique des reins ; dans un seul cas il y a eu paralysie diphtérique du palais. Antérieurement il m'arrivait très-souvent d'observer des inflammations de reins et des paralysies. J'emploie l'acide salicylique de la manière suivante :

Rec.	Acide salicilyque.....	2.0
	Solve in spirit.....	*Q. S.*
	Aqua dest.....	200.0

De trois heures en trois heures, je fais prendre de cette solution. La quantité indiquée est le contenu d'une cuillère à thé ; j'ordonne aux malades de se gargariser d'heure en heure lorsqu'ils sont assez grands pour le faire avec la même solution, et j'en imbibe l'éponge que j'introduis dans le pharynx pour le nettoyer en enlevant les phanérogames implantés à sa surface. Je prescris en outre un régime tonifiant et, de temps en temps, de petites doses de quinine (1), médicament dont j'avais déjà antérieurement reconnu l'efficacité.

Fort de l'expérience que j'ai acquise dans le traitement de la diphtérie, je n'hésite pas à déclarer que l'acide salicylique répond entièrement à toutes les exigences. Une illusion de ma part n'est pas possible. Depuis un an et demi, j'ai eu constamment à lutter contre la diphtérie ; j'en connais les allures et je sais très-bien distinguer les attaques sérieuses des affections bénignes, J'ai, du reste, pour moi, l'éloquence des chiffres.

J'espère que l'acide salicylique rendra d'aussi éclatants services dans le traitement de la rougeole, de la fièvre scarlatine, de la petite vérole, etc.

Dans un cas de *fluor albus* déjà traité par les moyens les plus variés, l'acide salicylique employé en injection a produit des effets surprenants. Même succès avec l'onguent dans un cas de trachoma (2). Quatre petites rougeoles traitées par l'acide salicylique ont été guéries avec une facilité extraordinaire. J'aurai probablement l'occasion d'expérimenter plus d'une fois ce remède contre la même maladie. »

Le docteur en médecine Letzerich, dont on connaît l'heureuse et importante campagne contre la diphtérie, témoigne aussi en faveur de l'acide salicylique (3). Il greffa des organismes de diphtérie sur des lapins. La mort eut lieu au bout de neuf à douze jours. D'autres lapins furent traités en même temps par l'acide salicylique. Deux d'entre eux furent guéris en quelques jours, un troisième seulement, très-gravement infecté, mourut le sixième jour, malgré le traitement à l'acide salicylique.

Malheureusement il arrive trop souvent que l'on hésite à appeler le médecin, surtout lorsqu'il s'agit de maladies du cou ; et quand, enfin, on se décide, la maladie a pris un tel développement qu'il n'y a rien ou presque plus rien à espérer. Dès lors l'acide salicylique et les autres médicaments sont également impuissants. Le bistouri devient alors l'*ultima ratio* du médecin ; il pratique la trachéotomie. On ne saurait donc assez préconiser les excellents effets de l'acide salicylique. Le plus simple catarrhe du cou mérite que l'on y prenne garde. Il n'est, du reste, ni fatigant ni désagréable de se gargariser plusieurs fois par jour avec de l'eau

---

(1) Voir plus loin ce qui concerne le salicylate de soude, dans le chapitre intitulé : l'ACIDE SALICYLIQUE CONSIDÉRÉ COMME ANTIFÉBRILE..., etc.

(2) Ophthalmie accompagnée de l'aspérité de la surface interne des paupières.

(3) *Virchow's Archiv*, t. LXVI, fasc. 1.

salicylisée, d'en absorber par inhalation ou d'en boire lentement de temps en temps une gorgée (1).

Quand on fait dissoudre de l'acide salicylique chimiquement pur dans de l'eau de fontaine bien reposée, sans employer la chaleur, elle se dissout à peu près dans la proportion de $^1/_{300}$ ou de $^1/_{400}$. Cette solution a un goût de limonade qui n'est nullement désagréable, à condition, je le répète, que l'on ait dissous de l'acide chimiquement pur. L'excès d'acide salicylique qui n'est pas dissous reste au fond de la dissolution et sert à une nouvelle préparation. Qu'il soit utile en temps d'épidémie de rougeole, de petite vérole, de fièvre scarlatine, d'employer l'acide salicylique comme prophylactique, la nature même de ces maladies l'indique suffisamment.

MALADIES DE L'ESTOMAC

Les recherches de Wagner (2), de Stephanides (3), de Mosler (4), de Fürbringer (monographie très-étendue sous ce titre : *Zur Wirkung der Salicylsæure*) (5), et d'autres investigateurs, tous ces documents si remarquables fournissent des éléments d'appréciation de l'acide salicylique employé comme médicament dans les maladies graves de l'estomac et des intestins. Les auteurs sont d'accord sur les bons résultats qu'ils ont obtenus dans le traitement de graves affections stomacales, des obstructions stomacales et intestinales, de la dyssenterie, de la diarrhée chronique persistante, de la dyspepsie acide, du carcinome du pilore. Le mode d'emploi est différent : l'acide salicylique a été donné tantôt pur, tantôt à l'état de mélange; parfois aussi il a été employé sous forme de lavement. Le docteur Fürbringer démontre l'infaillibilité de l'acide salicylique dans un grand nombre de cas de dyssenterie chronique, de diarrhée avec selles putrides, etc., qui résistaient à tous les opiats. L'acide salicylique a toujours réussi à la clinique de Heidelberg. Dans la monographie susdite, le docteur Fürbringer, après la description des diverses maladies qu'il a eu à traiter, termine par la phrase suivante : « L'acide salicylique est un antiseptique éminemment remarquable dans toutes les affections où son emploi local est possible (sans parler des résultats du traitement à l'acide salicylique dans la clinique chirurgicale). Les résultats très-favorables du traitement local à l'acide salicylique dans les diarrhées putrides qui ont été décrites permettent notamment de concevoir les meilleures espérances. Il est probable que, pour la médication interne, ce produit remplira le même office que les agents thérapeutiques actuellement en usage, tout en offrant la même innocuité; il est possible même qu'il leur soit complétement substitué. »

CHOLÉRA

Kolbe avait exprimé l'espoir qne l'acide salicylique pourrait être efficace dans le traitement du choléra. Nous ne possédons encore qu'une seule communication à ce sujet. C'est une communication particulière d'un médecin d'Alep (Syrie, province turque). Lorsqu'au mois de mai 1875 le spectre du choléra apparut dans ces provinces si souvent visitées par lui, ce médecin télégraphia immédiatement d'Alep qu'on lui expédiât une certaine quantité d'acide salicylique. Après la disparition du fléau, ce même médecin rapporte que les excellents résultats obtenus par lui ont attiré l'attention du conseil international de salubrité de Constantinople.

PETITES INDISPOSITIONS STOMACALES, PERTE D'APPÉTIT, ETC.

On avait observé que l'acide salicylique administré à l'intérieur, loin de faire perdre l'ap-

---

(1) Préparée avec de l'eau distillée, la solution d'acide salicylique a toujours un arrière-goût désagréable; l'eau de fontaine ordinaire est donc préférable.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XI, p. 57.

(3) *Wiener medicin. Presse*, t. XVI, n° 14.

(4) *Deutsches Archiv für Klin. Medicin*, t. XV, fasc. 3 et 4.

(5) *De l'action de l'acide salicylique*, par le docteur Paul Fürbringer, médecin assistant à la clinique médicale de Heidelberg. Fena, librairie de Herm. Dufft, 1875.

pétit aux malades, le stimulait, au contraire, très-rapidement. De là est venue l'idée de s'en servir pour combattre les petites affections de l'estomac, la perte d'appétit, la migraine. Le résultat a répondu aux espérances que l'on avait conçues. On prend l'acide salicylique, soit en dissolution dans de l'eau ordinaire froide (1), à plusieurs reprises et par gorgées, soit en dissolution dans du vin et par petites portions. Le docteur Fürbringer, pages 97 et suivantes de son Mémoire que j'ai déjà mentionné à plusieurs reprises, donne quelques recettes spéciales pour l'usage interne. Qu'il me soit permis d'en signaler ici quelques-unes :

Rec.	Acide salicylique.....	3.0
	Coque c. Aqu. font. per minut. XV.	550.0
	Adde syrup. cort. aur......	50.0

Prendre de deux en deux heures environ quatre cuillerées (cuillère à soupe), ou de six en six heures environ 150 grammes de la potion ci-dessous. — Boire d'un seul trait.

Rec.	Acide salicylique.....	3.0
	Solve in Cognac.....	60.0
	Adde vin. xereum.....	80.0
	Syr. cort. aur......	30.0

A cette formule on peut ajouter encore à peu près 1.0 *liquor. ferr. sesquichlorat.* On obtient ainsi un médicament d'un violet sombre, de goût agréable, que l'on peut ordonner sous le nom de *vin au salicylate de fer*; lorsqu'il y a chez le malade un état de faiblesse conseiller l'emploi des alcooliques et des préparations ferrées. (Docteur Fürbringer, *ibid.*)

Des solutions aqueuses plus concentrées ($^1/_{300}$) sont préférables pour lavements. Il n'est généralement pas nécessaire d'ajouter des mucilages (2).

Il est permis de supposer que les faits suivants sont connus : une addition de carbonates et de phosphates alcalins augmente la solubilité de l'acide salicylique, mais en donnant lieu à une formation de salicylates, et les effets antiseptiques sont pour ainsi dire émoussés, parce que l'acide ne se trouve plus à l'état de liberté.

L'emploi de l'acide salicylique dans la pratique vétérinaire se rattache étroitement, sous le rapport des principes, à ce qui vient d'être dit. Il suffit de mentionner d'une manière spéciale que des chevaux morveux ont été guéris par l'acide salicylique et que des écuries où avaient séjourné des chevaux atteints de cette maladie ont été désinfectées par ce même produit.

On a aussi employé l'acide salicylique pour remédier aux conséquences destructives d'une maladie des abeilles consistant dans la pourriture du couvain (Faulbrut) et on a obtenu des résultats éclatants. Mêlé à la nourriture des abeilles, l'acide salicylique, d'après les comptes-rendus de plusieurs journaux professionnels (3), s'est comporté comme un remède prophylactique très-actif.

L'ACIDE SALICYLIQUE CONSIDÉRÉ COMME ANTIFÉBRILE ET SUCCÉDANÉ DE LA QUININE.

Plusieurs médecins ont observé, il y a quelques mois, chez des fiévreux, l'abaissement de la température du corps provoqué par l'ingestion de grandes doses d'acide salicylique.

A la suite de cette remarque, on entreprit des expériences plus étendues dans quelques grands hôpitaux (Bâle, Berlin, Heidelberg, Leipzig, Dresde). Ces expériences ont confirmé d'une manière indubitable les premières observations et prouvé que l'acide salicylique est doué de propriétés antipyrétiques très-énergiques. (Les observations contraires du docteur Wolffberg, consignées dans le journal de Ziemssen et Zenker : *Deutsch. Archiv für klin, Me-*

---

(1) Voir le chapitre : DIPHTÉRIE.

(2) Fürbringer, *ibid.*, p. 101.

(3) Sitzungsbericht der XX Versammlung der deutschen und östreichischen Bienenwirthe zu Strassburg i. E. 1875 ; n°s 4 u. 5 du *Deutscher Bienenfreund*, 1876. C'est-à-dire : Compte-rendu des séances de la vingtième réunion des apiculteurs de l'Allemagne et de l'Autriche, à Strasburg, 1875, et n°s 4 et 5 de l'*Ami allemand des abeilles.*

dicin (t. XV, p. 5), ont été soumises, par le docteur C. E. Buss, de Bâle, à une critique aussi précise que fondée sur des faits). La rapidité des résultats, l'absence d'effets ultérieurs et la modicité de prix assurèrent bientôt au nouveau fébrifuge la faveur d'un grand nombre de médecins, et il n'a pas démenti les espérances que l'on avait fondées sur lui. Le docteur C. E. Buss rapporte avec beaucoup de détails, dans une brochure qui vient de paraître (forte de huit feuilles), les résultats de ses observations. Cette brochure est intitulée : *Zur antipyretischen Bedeutung der Salicylsæure und des neutralen salicylsauren Natron*, c'est-à-dire : De l'importance antipyrétique de l'acide salicylique et du salicylate neutre de soude, par le docteur Carl Emil Buss, médecin assistant à la clinique médicale de Bâle (1).

Le docteur Buss, pages 33 et suivantes, et Liebermeister, *Handbuch der Pathologie und Therapie des Fiebers* (Manuel de pathologie et de thérapeutie de la fièvre), pages 664 et suivantes, nous apprennent que des hommes compétents apprécient comme il suit l'importance antipyrétique de l'acide salicylique.

Le professeur Immermann écrit :

« Mes observations s'étendent déjà à près de deux cents malades. » Les résultats sont les suivants :

De petites doses sont aussi peu actives que de petites doses de quinine.

De grandes doses de 4 à 6 grammes, c'est-à-dire pesant à peu près le double de ce que pèsent les doses actives de quinine, sont d'excellents antipyrétiques. L'*acide salicylique est le meilleur des antipyrétiques que je connaisse*; au point de vue de la sécurité d'action et de l'efficacité, il est bien supérieur à la quinine pour le traitement de certaines formes de fièvre (pneumonie, rhumatisme articulaire aigu (2), phthisie). C'est presque LE SEUL antipyrétique dont nous nous servions actuellement. Nous en donnons d'heure en heure de 4 à 6 grammes enveloppés dans des hosties, pour combattre les fièvres continues, etc. »

Le professeur Liebermeister ajoute : « Depuis ces communications d'Immermann, j'ai toujours employé l'acide salicylique avec succès, dans la clinique de cette ville, pour combattre le typhus abdominal, la fièvre scarlatine, la pneumonie, la pleurésie, la phthisie, et toujours les indications de Buss et d'Immermann ont été pleinement confirmées. On a donné 0gr.5 d'acide salicylique dans des hosties toutes les cinq minutes, jusqu'à ce que la quantité ordonnée eût été consommée. La fièvre semble céder plus tôt qu'après ingestion de doses correspondantes de quinine; les effets secondaires paraissent plus faibles. Le professeur Fürgensen a fait des observations semblables à la polyclinique; et il a employé l'acide salicylique avec succès comme antipyrétique, surtout à la clinique des enfants. Il recommande de l'administrer sous forme de trochisque de $^1/_2$ gramme, qui lui paraît convenable pour cet usage.

Le docteur Buss cite encore dans cet ouvrage, page 34 et suivantes, avec l'autorisation du professeur Liebermeister, une communication de ce dernier, datée du 13 octobre. Liebermeister écrit, dans cete Note : « L'acide salicylique, employé comme antipyrétique, produit des effets au moins aussi certains que la quinine », et à la fin : « Je considère l'usage de l'acide salicylique, à titre d'antipyrétique, comme une des plus importantes acquisitions de la thérapeutique. Il a surtout l'avantage, lorsqu'on l'emploie fréquemment, de diminuer le nombre des bains qui, sans cela, sont nécessaires dans les fièvres violentes, et il en facilite ainsi considérablement la cure, etc. »

Le désir de donner au nouvel antipyrétique une plus grande solubilité et d'éviter toute trace d'irritation possible a conduit à l'emploi des sels de l'acide salicylique, parmi lesquels le sel de soude dudit acide occupe actuellement la première place, d'après les observations du

---

(1) Stuttgardt. Librairie de Ferdinand Enke, 1876.

(2) D'après un intéressant rapport du médecin major Dr. Stricker, publié dans le périodique *Berliner klin. Wochenschrift*, nos 1, 2 et 8, tous les rhumatismes articulaires aigus qui se sont présentés depuis plusieurs mois dans la clinique de Traube ont été traités par l'acide salicylique, et l'on a obtenu de ce traitement les plus brillants résultats. Au bout de quarante-huit heures, tous les malades ont été complétement débarrassés de toutes les manifestations locales de la maladie : enflure, rougeur et douleur des articulations. Il est donc permis de considérer l'acide salicylique comme le remède le plus actif, peut-être même comme un remède radical du rhumatisme articulaire aigu.

docteur A. Buss et d'autres. Le salicylate de soude a pleinement répondu aux exigences dont il avait été l'objet. Ce sel, parfaitement préparé, forme une poudre blanche, molle, d'une saveur sucrée. Il se dissout facilement dans l'eau. La solution est claire. Elle ne prend à l'air une coloration sombre *que* dans le cas où elle a été mal préparée; sinon, elle garde la couleur du bon vin clair du Rhin. Le salicylate de soude ne possède absolument *point* de propriétés irritantes.

D'après une communication directe qui m'est adressée, les formules du grand hôpital de la ville de Dresde sont très-estimées. Aussi les reproduirai-je ici, à titre d'indication.

Rec. *Natr. salicylic.*..... 6.0
Extr. liquir...... 2.5
Aqua dest...... 30.0

Prendre par moitié, soir et matin, de telle sorte que 3gr.0 soient, dans ce cas, la dose maxima. Pour le typhus, etc., on donne chaque fois 5gr.0 — 6gr.0.

Rec. *Natr. salicyl.*.... de 10.0 à 12.0
Extr. liquir...... 4.0
Aqua destill...... 30.0

Le docteur Buss vante de la même manière les effets antipyrétiques éclatants qu'il a observés même dans des cas de fièvre violente. Généralement cet effet se produit avec une rapidité extraordinaire, de telle sorte qu'après l'ingestion du médicament, la courbe qui représente la température s'incline rapidement, si on la compare à celle qui correspond à la quinine. On avait souvent observé dans les fièvres intermittentes que la quinine était efficace pour la première fois, mais qu'ensuite elle ne produisait plus de réaction; le docteur Buss a entrepris de donner alternativement les deux antipyrétiques, la quinine et le salicylate de soude, et il a obtenu aussi de bons résultats.

Le docteur Buss donne lui aussi, dans son Mémoire déjà mentionné plusieurs fois, quelques indications sur le dosage et la préparation du médicament en question. Elles se trouvent aux pages 106 et suivantes. Il faut citer surtout une ordonnance très-utile pour les pauvres, auxquels le nouveau fébrifuge rendra de très-grands services que leur refusait la quinine, d'un prix trop élevé. On prescrit des paquets de 3 grammes de salicylate de soude, en recommandant de faire dissoudre le tout ou la moitié, suivant les cas, dans un verre d'eau sucrée.

Nota. — Sans prétendre donner une formule supérieure aux précédentes pour le dosage de l'acide salicylique employé comme médicament interne, j'ai observé moi-même que l'acide salicylique bien cristallisé, broyé avec du sucre de manière à former une poudre fine, se prend parfaitement dans la proportion de *1 partie d'acide salicylique pour 4 parties de sucre.* On humecte cette poudre avec un peu d'eau et on en avale le contenu d'une cuillère à thé, comme cela se fait d'habitude, — ou bien on répand la poudre dans un verre d'eau. Ou bien encore on place sur la langue la quantité prescrite d'acide salicylique pur et sec (de 0gr.3 à 1 gramme); on retient sa respiration pour empêcher cette matière d'être entraînée dans le larynx, et l'on entraîne le tout en prenant deux gorgées d'eau. De cette manière, on ne perçoit absolument rien de la saveur du médicament. Si l'on n'a pas l'adresse nécessaire pour opérer ainsi, on se servira avantageusement des hosties de Limousin.

EMPLOI DE L'ACIDE SALICYLIQUE DANS L'INDUSTRIE ET DANS L'ÉCONOMIE DOMESTIQUE

La médecine ayant étudié le nouveau produit de la manière la plus étendue et prouvé avec évidence que, pris à l'intérieur, il n'est pas nuisible à l'organisme humain, que même à doses considérables il est facilement et rapidement absorbé, la grande et la petite industrie firent également des essais pour utiliser les propriétés éminentes de l'acide salicylique. Aussi cet acide a-t-il rapidement trouvé des applications encore de ce côté. La nature et les propriétés de ce produit en restreignent naturellement l'usage aux circonstances dans lesquelles il est possible d'appliquer ses propriétés antiseptiques aux branches d'industrie où il est besoin d'agir énergiquement pour empêcher la fermentation. La putréfaction, la fermentation inop-

portune et leur cortége de champignons, de moisissures et de bactéries sont dans la vie humaine de tels fléaux que depuis longtemps on s'est efforcé de combattre ces influences hostiles et de les rendre momentanément inoffensives ou plutôt de les étouffer dans leur germe. Nombreux sont les moyens que l'on a proposés et que l'on a employés. Le plus ancien consiste dans l'emploi des substances aromatiques, qui remonte à l'antiquité la plus reculée, mais qui ne s'est pas généralisé à cause de leur odeur généralement forte bien qu'elle soit souvent agréable et à cause de la difficulté de les préparer sans interruption en quantités suffisantes. L'essence d'œillet, l'essence de thym, ainsi que le thymol dont il est souvent question maintenant, possèdent une odeur forte, une saveur épicée; et les plantes dont elles portent le nom n'en fournissent que de très-petites quantités. Il est vrai qu'on prépare artificiellement l'acide benzoïque, qu'on retirait primitivement de la résine du benjoin dont les propriétés étaient déjà connues des anciens Égyptiens; mais on ne saurait dire que l'on soit tout-à-fait parvenu à établir une production continue en grand, en se passant absolument de la plante. La quantité d'acide salicylique que l'on obtient par le procédé Kolbe correspond complétement aux calculs théoriques, lorsque toutes les mesures sont bien prises et les opérations bien conduites. Si l'on considère en outre que la source de la production se trouve dans les huiles retirées des goudrons de houille, on ne nous accusera pas d'exagération si nous disons que l'acide salicylique, grâce à ses propriétés et à la possibilité de préparation en grande quantité, remplacera les autres antiseptiques ou tout au moins les rejettera au dernier plan.

PRÉSERVATION DE LA VIANDE

Dès que les propriétés éminemment antiseptiques de l'acide salicylique ont été généralement connues et que son innocuité sur l'organisme humain a été suffisamment établie par des faits nombreux, on commença naturellement à tenter d'en tirer parti pour la conservation des substances alimentaires. On pensa surtout à ces masses de viande que l'on est obligé de jeter, chez nous, pendant l'été et surtout dans les pays chauds, très-peuplés d'animaux, où ces viandes sont abandonnées, sans aucun profit, à la putréfaction, parce que l'on n'a pas encore trouvé le moyen d'en empêcher, même pendant peu de temps, la décomposition, tout en leur conservant les propriétés qu'elles ont étant encore fraîches.

Si les essais tentés dans ce sens n'ont pas encore abouti de telle sorte que l'on puisse donner aujourd'hui une recette infaillible pour une méthode qui ne soit plus à perfectionner, d'autre part il faut convenir qu'on n'avait pas jusqu'à présent obtenu de résultat semblable à celui que fournit l'acide salicylique, et ce, par des manipulations aussi simples. On a autrefois proposé à plusieurs reprises de conserver la viande par addition de petites quantités d'acide phénique; mais la viande ainsi traitée ne perdait pas, même par des lavages opérés avec grand soin, la saveur désagréable et l'odeur répugnante de l'acide phénique.

Le professeur Rud. Wagner (de Würzburg) rapporte, dans le journal *Deutsche Industrie-Zeitung* (1875, p. 253), que de la viande de bœuf, exempte de graisse et d'os, arrosée le 23 avril 1875 avec une solution d'acide salicylique ($^1/_{500}$) et conservée dans la cave, ne présentait, à la date du 20 juin, c'est-à-dire après un laps de temps de plus de huit semaines, aucune trace d'odeur rappelant la décomposition. La conservation avait lieu dans des vases ordinaires bien fermés. Des résultats semblables m'ont été annoncés par des communications particulières d'autres origines, et moi-même je me suis assuré, par des essais sur plusieurs quintaux de viande, que la conservation par l'acide salicylique est possible. Je me suis servi de trois procédés différents :

1° Frotter la viande crue avec de l'acide salicylique sec, ou

2° Placer la viande crue dans une solution d'acide salicylique saturée *à froid*, ou enfin

3° Placer la viande crue dans une solution d'acide salicylique saturée à chaud.

L'emploi d'une solution alcoolique d'acide salicylique doit être absolument proscrit.

Le procédé n° 1 est très-simple : On frotte la surface de la viande avec de l'acide salicylique sec, à l'aide de la main, et l'on fait entrer dans un vase, sous une légère pression, les

morceaux de viande ainsi préparés. La viande se conserve pendant huit à dix jours et plus longtemps. Même dans une chambre chaude (dans les boucheries, par exemple) cette viande, exposée à l'air, se conserve très-bien, quelque temps, en été, tandis que des morceaux de viande de même qualité, placés à côté, sentent déjà au bout de quelques heures et sont devenus invendables. Cependant, pour de grandes quantités et pour des transports éloignés, cette méthode n'est guère avantageuse. Pour employer la méthode n° 2, on prépare une solution froide d'acide salicylique (un excès de cet acide est avantageux) dans la proportion de 3-4 grammes d'acide salicylique par litre d'eau. Si, par l'effet d'une trop basse température de l'eau, il reste une trop grande quantité d'acide salicylique qui ne se dissout pas, on ajoute un peu d'eau chaude et l'on agite bien. On laisse la viande dans cette solution pendant 15-20 minutes, et on l'embarille dans un petit tonneau dont on a préalablement bien frotté les parois avec de l'acide salicylique sec. Il y a avantage à saupoudrer avec de l'acide salicylique la surface des derniers morceaux empilés, c'est-à-dire la partie qui offre le plus de prise au contact dangereux de l'air atmosphérique.

La mise en œuvre de la troisième méthode est la même, à cela près qu'on se sert d'une solution *saturée à chaud*, c'est-à-dire beaucoup plus concentrée. Pour la préparer, on ajoute de l'acide salicylique à de l'eau chaude, en agitant aussi longtemps qu'il peut s'en dissoudre. Ici aussi un petit excès d'acide ne peut être qu'utile. La proportion de 1 partie d'acide salicylique pour 100-200 parties d'eau suffira généralement; de telle sorte qu'il faudrait prendre tout au plus 100 grammes d'acide salicylique pour 20 litres d'eau, tout en observant qu'avec une petite quantité de solution on peut traiter une masse de viande considérable. On laisse les morceaux de viande pendant vingt minutes dans la solution; après les avoir retirés, on les laisse complétement refroidir, puis on les empaquète de la manière qui a été précédemment décrite. J'ai conservé du bœuf ainsi préparé (et exceptionnellement autant que possible d'os et de graisse) pendant quatorze jours, au bout desquels il était encore mangeable. C'était pendant la période la plus chaude de l'été dernier, et la viande se trouvait sous le toit, sur un plancher très chaud où les nuits elles-mêmes n'apportaient aucun rafraîchissement efficace. Comme on se trouve rarement dans des conditions aussi désavantageuses, cette méthode, selon moi, pourra être employée utilement. Je ne puis que répéter ce que j'ai déjà dit : je ne considère nullement la question comme résolue, et mes essais devront être repris et poursuivis méthodiquement dès que la saison le permettra.

Le professeur Kolbe fait observer dans le *Journal für praktische Chemie* (t. XII, pages 178 et suivantes), que l'on peut augmenter l'action antiseptique de l'acide salicylique par addition d'une petite quantité d'un acide ou d'un sel acide (acide chlorhydrique, *acidum Halleri*, sulfate acide de potasse, etc.), qui enlève à l'acide salicylique lui-même la possibilité de se combiner chimiquement, car les recherches de Kolbe et de E. von Meyer (1) prouvent évidemment que les phosphates produisent facilement cet effet et que l'action *complète* de l'acide se trouve ainsi entravée. Kolbe, guidé par ces considérations, a obtenu aussi de bons résultats pour la préservation de la viande. Une proportion de 1 partie d'acide salicylique pour 2 parties de sel acide (peut-être aussi de salpêtre) suffira.

La viande crue traitée par l'acide salicylique perd sa couleur rouge à la surface, mais conserve à l'intérieur sa couleur de sang. La décoloration pénètre à peine à quelques millimètres de profondeur. Quand on a lavé à plusieurs reprises avec de l'eau fraîche la viande traitée par l'acide salicylique, on ne peut plus percevoir de goût étranger. La seule modification que l'on ait constatée, c'est que la viande se cuit beaucoup plus vite.

Le professeur R. Wagner, de Würzburg, recommande instamment d'ajouter de l'acide salicylique au sel de saumure et pronostique d'excellents effets de son action dans cette circonstance.

Pour enlever ce qu'on appelle le *haut-goût* à la viande qui sent, et surtout au gibier, aux parties molles, telles que la langue, etc., il suffit de les plonger dans une solution aqueuse et tiède d'acide salicylique pendant un temps variable, jusqu'à une demi-heure à peu près,

(1) Voir *Journal für praktische Chemie*, t. XI, et XII et *Moniteur scientifique*, 1875.

selon le besoin. Si l'on veut enlever plus rapidement l'odeur, ou si elle est plus considérable, comme il arrive pour les parties qui ont reçu le coup de feu, on emploie un léger excès d'acide salicylique. En lavant fortement avec de l'eau chaude, puis avec de l'eau froide, on enlèvera toute trace d'odeur étrangère.

CONSERVATION DE LA BIÈRE

La conservation de la bière par l'acide salicylique ne doit plus, depuis les expériences qui ont été faites avec soin l'année dernière, être considérée comme une question à résoudre, car les essais qui ont été faits en grand comme en petit ont conduit à un résultat parfaitement satisfaisant. Les travaux de Kolbe (1), et de E. von Meyer (2) avaient établi l'activité de l'acide salicylique sur les ferments par des démonstrations assez éclatantes pour provoquer de nombreux essais de conservation de la bière. Toutefois, il fallait prendre garde de dépasser une certaine dose d'acide salicylique, au delà de laquelle on pouvait *aussi* entraver une arrière-fermentation contribuant à la fraîcheur de la bière. Sans entrer dans le détail des nombreuses petites expériences que j'ai faites, je donne ci-dessous les résultats d'une série d'essais qui ont été faits dans une brasserie avec 12 hectolitres de bière dans différents tonneaux. La bière à fermentation haute servant aux essais avait été légèrement houblonnée, et on l'avait brassée en employant du guillage de malt pur à 14 pour 100 de matières extractives. L'acide salicylique a été ajouté à l'état solide, lorsque la bière eut été portée dans les tonneaux de repos.

On a fait ensuite, au mois de janvier 1875, les additions suivantes (3) :

Numéros.		
1.	1 hectolitre de bière.....	Pas d'acide salicylique.
2.	1 — —	2gr,5 d'acide salicylique.
3.	1 — —	5 grammes d'acide salicylique.
4.	1 — —	10 — —
5.	1 — —	20 — —
6.	1 — —	40 — —

N° 1. — La bière, essayée au bout de six mois (en août), était complétement acide.

N° 2. — La bière, au bout de six mois, n'était pas complétement acide; au bout de douze mois (en décembre), elle l'était tout à fait.

N° 3. — Au bout de six mois, la bière avait bon goût; au bout de douze mois également.

N° 4. — La bière, au bout de six mois, était bonne, mousseuse et claire, de bon goût et de bon arome; au bout de douze mois, elle était aussi excellente.

N° 5. — La bière, au bout de six mois, était bonne, mousseuse et claire, et remplissait la bouche; au bout de douze mois également.

N° 6. — Même état exeellent, quand on fit les essais, au bout de six mois et de douze mois.

Pour faire une seconde série d'essais, on a traité de la même manière, par l'acide salicylique, de la bière brassée, mais pendant le mois d'août, qui est le plus chaud de l'année :

Numéros.		
1.	1 hectolitre de bière.....	Pas d'acide salicylique.
2.	1 — —	2gr,5 d'acide salicylique.
3.	1 — —	5 grammes d'acide salicylique.
4.	1 — —	10 — —
5.	1 — —	20 — —
6.	1 — —	40 — —

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XI, p. 9 et *Moniteur scientifique*, 1875.

(2) *Idem*, t. XII, p. 133 et 178 et *Moniteur scientique*, 1875.

(3) Je tiens ces données du professeur Kolbe, qui me les a communiquées par lettre.

Le N° **1**, essayé au bout de cinq mois et demi (en décembre), était complétement acide.

Dans le N° **2**, la bière était également acide.

Dans le N° **3**, la bière avait bon goût.

Dans le N° **4**, la bière était excellente à tous égards.

Dans le N° **5**, ainsi que

Dans le N° **6**, le contenu était excellent, de bon goût et très-mousseux.

Les limites entre lesquelles des additions d'acide salicylique pourraient être employées avec avantage seraient donc comprises, selon la constitution de la bière, entre 5 et 20 grammes par hectolitre ou entre 0gr.05 et 0gr.2 par litre.

Comme on l'a déjà mentionné, c'est de l'acide salicylique sec qui a été introduit dans les tonneaux pendant les essais précédents. Il est facile de répartir ce produit dans toute la bière par agitation.

Dans un grand nombre de cas, on m'a demandé si de la bière corrompue pouvait être de nouveau rendue potable au moyen de l'acide salicylique. A cette question, j'ai naturellement répondu : « Non » sans hésiter; car si, çà et là, dans l'économie domestique, sur une petite échelle, on est parvenu, par addition d'acide salicylique, à enlever à des boissons un goût indéfinissable, rappelant un peu celui de la putréfaction, le même procédé ne peut être appliqué en grand à une boisson qui a déjà parcouru les phases où elle cesse d'être ce qu'indique son nom.

EMPLOI DANS L'INDUSTRIE DU VIN

Le professeur Neubauer, à Wiesbaden, a déjà attiré l'attention sur la possibilité d'employer l'acide salicylique dans la préparation du vin. Les travaux et les expériences consignés dans le *Journal für praktische Chemie* (t. XI, p. 1 et 354, et t. XII, p. 331) (1), sont si complets, si exacts et si probants que l'on ne saurait trop recommander aux personnes qui s'intéressent à l'industrie du vin l'étude de ces effets de l'acide salicylique constatés par un très-grand nombre d'expériences. Plus de cent essais parallèles, disposés de la manière la plus différente et dans des conditions *défavorables* à l'effet de l'acide salicylique, ont prouvé au professeur Neubauer, qui a rendu à l'industrie allemande des services bien connus, que l'introduction de l'acide salicylique dans l'industrie du vin caractérise un important progrès Les opérations en faveur jusqu'aujourd'hui, mais nullement agréables, du soufrage, de la clarification au soufflet, au blanc d'œuf, au sang, etc., prouvent assez combien était nécessaire, surtout pour les vins légers, la possession d'un moyen de les empêcher de se troubler, de les préserver de l'arrière-fermentation et des dépôts, la possession enfin d'un procédé qui permît de les faire mûrir rapidement pour les conserver en bouteilles. Neubauer emploie l'expression de *Weinschmiererei*, qui signifie littéralement *graissage du vin*, pour désigner le *collage*, et avertit expressément de ne pas placer au même rang ces procédés fallacieux et l'emploi de l'acide salicylique, corps chimiquement pur qui, sous sa forme parfaite, ne peut être ajouté qu'en quantités infiniment petites et qui, à titre de remède interne, s'est déjà fait une excellente réputation (2).

De petites quantités d'acide salicylique empêchent énergiquement la formation des champignons de la moisissure, les arrière-fermentations et protégent le vin contre toutes les causes de dégénérescence. C'est grâce à sa nature antiseptique que l'acide salicylique doit la faculté de produire ces effets.

La quatrième série d'essais, exposée par Neubauer dans le *Journal für praktische Chemie* (t. XI, p. 7), montre d'une manière éclatante l'action de l'acide salicylique contre la végéta-

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1874-1875 et 1876.

(2) Faisons observer à ce propos que l'acide salicylique à employer doit être *tout à fait inodore*. Il faut rejeter aussi un produit obtenu par sublimation ou par distillation (avec de la vapeur d'eau), parce qu'il a subi une décomposition partielle et qu'il contient de l'acide phénique. Son odeur rappelle celle de l'acide benzoïque.

tion des moisissures dans le moût de vin. Le 27 novembre 1874, d'après ce compte rendu, 50 centimètres cubes de moût filtré à clair ont été ensemencés avec des spores de la moisissure en pinceaux ordinaire (*penicillium glaucum*), sans addition d'acide salicylique. En même temps, de deux autres échantillons du même moût, chacun de 50 centimètres cubes, l'un recevait 0gr.0028 d'acide salicylique et de spores de moisissures en grande quantité; l'autre était additionné de la même quantité d'acide salicylique, mais on n'y semait pas de spores de moisissures.

Sur la première épreuve (sans acide salicylique, avec spores de moisissures), il s'était formé le 30 novembre d'épais gazons de moisissures qui fructifièrent le 1er décembre, et le 15 décembre tout le liquide était recouvert d'une épaisse couche verte de moisissures. Dans la seconde épreuve (avec 0gr.0028 d'acide salicylique et *avec* semis de moisissures), les spores ne se développèrent point; à la date du 15 décembre, qui est celle du compte rendu de Neubauer, le moût était complétement clair, les spores de moisissures gisaient tués à la surface. A la date du 15 décembre, c'est-à-dire au bout de dix-neuf jours, la troisième épreuve (0gr.0028 d'acide salicylique sans semis de moisissure) « abandonnée à l'air libre, au voisinage immédiat de plantations de moisissures en pleine végétation, était restée parfaitement claire et avait conservé la pureté de son goût; on ne pouvait découvrir aucune trace de végétation de champignons. »

Une autre série d'essais très-intéressants et très-exacts donne à Neubauer l'occasion de s'exprimer ainsi dans un second Mémoire, p. 359 : « L'efficacité de l'acide salicylique ne consiste point à arrêter la fermentation d'un vin dans lequel les cellules de levûre germent et se multiplient encore, mais à protéger les vins qui ont atteint leur complet développement contre la formation et l'influence des germes de levûre qui peuvent s'y trouver encore et à empêcher ainsi des arrière-fermentations désagréables, surtout en bouteille. » Les essais que Neubauer a faits avec les fleurs du vin (*mycoderma vini*) et avec le champignon du vinaigre (*mycoderma aceti*) (p. 363 et suivantes du second Mémoire), prouvent bien la haute valeur de l'antiseptique, mais ils démontrent en même temps que l'acide salicylique ne peut être employé que lorsque les vins sont déjà malades. Il doit l'être, comme nous l'avons déjà vu, avant qu'ils ne parviennent à cet état.

Pour ceux qui s'intéressent à cette question brûlante, je ne puis mieux faire que de reproduire ici les propres paroles de Neubauer, avec son autorisation formelle qu'il a eu l'obligeance de m'accorder :

« De toutes les observations sur l'action antiseptique de l'acide salicylique que j'ai publiées jusqu'à ce jour, il résulte que ce corps possède à ce point de vue une valeur incomparable et qu'il est appelé à jouer un grand rôle dans l'industrie du vin. Cependant les résultats de ces expériences ne permettent pas de douter que l'acide salicylique ne soit plutôt propre à empêcher les arrière-fermentations qu'à arrêter le cours des maladies des vins ou à les guérir.

« C'est avec raison que l'on cherche aussi à prévenir ces maladies plutôt qu'à les guérir, et cette tâche devient facile dès qu'on en connaît les causes. Ce principe, applicable à l'homme, l'est également au vin. Les maladies de cette précieuse boisson disparaîtront quand on aura soin d'écarter dès le début les influences défavorables, en conduisant convenablement la fermentation et en soumettant le vin, dans la cave, à un traitement approprié, fondé sur les théories scientifiques, sinon, on verra toujours, en dépit de l'acide salicylique, le vin subir toutes sortes de maladies, de même que, malgré les progrès de la médecine, le typhus fait, tous les ans, un grand nombre de victimes.

« Le producteur et le marchand de vin capables d'apprécier sainement la question comprendront donc qu'il est impossible à la science de donner des recettes générales et infaillibles pour le traitement des vins en cave par l'acide salicylique, et que les charlatans ou les spéculateurs sont seuls capables d'afficher de pareilles prétentions.

Quant à moi, je ne puis répondre que par les déclarations suivantes à toutes les lettres qui m'ont été adressées de toutes les parties de l'Allemagne, de l'Autriche, de la Hongrie et même de l'Amérique, pour me demander des recettes précises, sans me renseigner sur la nature des vins :

1° L'acide salicylique n'est pas propre au traitement d'un vin encore en fermentation, parce qu'il faut des quantités d'acide relativement considérables pour comprimer une fermentation qui n'est pas encore terminée.

2° On peut prévoir que l'acide salicylique rendra de grands services, lorsqu'on le mélangera à des vins limpides et parvenus à leur complet développement; il permettra de les conserver dans la cave, d'une manière si parfaite, que l'on pourra retourner les bouteilles sans redouter l'acidification.

3° L'acide salicylique est excellent pour prévenir beaucoup de maladies du vin; mais il ne peut servir à guérir complétement les vins dont la maladie est déjà avancée.

4° Il est difficile d'indiquer, au moyen de recettes générales et infaillibles, les quantités d'acide salicylique nécessaires pour protéger une quantité donnée de vin, 1000 litres, par exemple, contre toutes les chances de maladies. La raison en est simple. C'est que ces maladies dépendent surtout de la qualité des vins, de la plus ou moins grande quantité d'alcool, de ferments qu'ils renferment, de la quantité de cellules de levûre qui y sont restées, ainsi que de la présence des *Mycoderma vini* et des *Mycoderma aceti* qu'ils pouvaient renfermer déjà;

5° Les producteurs et les marchands de vin devront commencer par faire des essais en petit avant de traiter par l'acide salicylique une grande quantité de vin.

Pour faire ces essais, on mélangera des vins en bouteille avec des quantités croissantes d'acide salicylique, depuis 0gr.02 jusqu'à 0gr.06; puis on soumettra ces bouteilles, debout ou couchées, aux influences les plus variées, au froid, au chaud, au soleil et à l'ombre, et au bout de quelque temps on en examinera le contenu. L'acide salicylique n'est pas facilement soluble dans l'eau froide, mais il se dissout, au contraire, très-aisément et abondamment dans l'alcool pur. Quant à moi, je dissous 2 grammes d'acide salicylique dans 100 centimètres cubes d'alcool exempt de tout mauvais goût et dans chaque bouteille de vin je verse 1-3 centimètres de cette dissolution, soit 0gr.02-0gr.06 d'acide salicylique, pour en étudier l'effet sur le vin dans des conditions différentes. Le résultat de ces premiers essais qui sont indispensables permettra d'apprécier ce qu'il y a à faire en grand.

Je sais bien que la bonne exécution de ces expériences et que l'appréciation des résultats acquis exige un certain degré de science et l'habitude des observations exactes, telles qu'on les fait en s'aidant des méthodes d'investigation usitées dans les sciences de la nature (*Naturwissenschaften*) et surtout dans la physique et la chimie. Malheureusement les sciences exactes n'ont pas encore pénétré chez le producteur ni chez le marchand de vin, bien qu'ils soient l'un et l'autre du matin au soir et d'année en année, au vignoble, au pressoir, à la cave, entourés de phénomènes chimiques.

La plupart des vignerons et des marchands de vin sont complétement étrangers à l'étude de la chimie; c'est elle, à leur avis, qui est la cause unique de toutes les altérations du vin. La science repousse énergiquement ces accusations, car si les manipulations du vin dégénèrent si souvent en graissages entre les mains de ceux qui les pratiquent en grand, c'est précisément parce que la science est pour eux un domaine inconnu et qu'ils sont pourtant appelés à mettre en œuvre des procédés chimiques et des plus délicats, tels que ceux dont l'objet est de déterminer la fermentation.

Nos grands laboratoires sont peuplés des adeptes des industries les plus diverses; l'agriculture nous envoie un plus faible contingent; mais voir dans ces salles un vigneron ou un marchand de vin est une grande rareté. Il est vrai que dans un laboratoire on n'apprend pas la manière de traiter les vins en cave, comme on n'y apprend pas à fabriquer le savon; mais on y prend l'habitude de l'expérimentation scientifique; le talent d'observation s'éveille et se fortifie; on apprend à reconnaître les substances dont on sera plus tard entouré, à observer les phénomènes dont on provoquera plus tard l'apparition; enfin le futur savonnier et le futur vigneron s'accoutument l'un et l'autre aux idées chimiques qui, dans l'exercice de leurs industries, leur seront aussi nécessaires qu'au pharmacien et au métallurgiste, au médecin et au fabricant de soude.

Sans renoncer au bénéfice de ces considérations, il suffira de citer le fait suivant, quelque

incroyable qu'il paraisse, pour prouver combien les connaissances chimiques et physiques peuvent être nécessaires aux marchands de vin :

Un de ces négociants avait acheté un aréomètre de Baumé pour déterminer la quantité d'acide contenue dans ses moûts ! J'eus de la peine à le convaincre que cet instrument peut servir à déterminer le titre de l'acide sulfurique, etc., mais que c'est folie de vouloir l'employer au dosage de l'acide dans le moût.

Neubauer, dans son troisième Mémoire (1), s'occupe de quelques essais et de quelques appréciations sur l'acide salicylique, publiés par des personnes incompétentes. Il démontre que les essais ont été mal exécutés et mal interprétés. Les expériences sur lesquelles Neubauer appuie ses critiques augmentent le nombre des documents qui confirment les théories émises antérieurement par lui.

CONSERVATION DE L'EMPOIS, DE LA GOMME, DE LA COLLE-FORTE, DE L'ENCRE, ETC.

La propriété que possède l'acide salicylique, d'empêcher la fermentation et la formation des moisissures, peut être utilisée dans des branches d'industrie où l'on met en œuvre des substances exposées à se corrompre, d'une manière ou d'une autre, telles que l'empois, les solutions de gomme, la colle-forte, l'apprêt des tisserands, l'huile avec laquelle on conserve la souplesse des cuirs fins, etc. Des quantités très-petites d'acide salicylique suffisent pour conserver ces matières qui, sans cela, se recouvrent très-vite, au contact de l'air, d'une épaisse couche de moisissures.

Dans une des plus grandes tissanderies de la Silésie, l'expérience a prouvé que le mélange de 0gr.12 d'acide salicylique suffisait complétement pour préserver contre la putréfaction 1 kilogramme d'apprêt. Admettons qu'il y ait des circonstances défavorables dans lesquelles la conservation des substances putrescibles ne soit pas aussi aisée; on ne l'obtiendra pas moins à peu de frais, même en doublant les doses. On ne comprend donc pas pourquoi l'on n'ajoute pas une trace d'un antiseptique aux solutions agglutinantes, préparées spécialement pour les bureaux, afin d'empêcher la formation des moisissures dont ces solutions sont toujours couvertes. Le mode d'exécution est très-simple : on emploie, quand cela est possible, l'acide salicylique en solution aqueuse; on le dissout, s'il est nécessaire, dans l'huile ou dans la glycérine, ou enfin on l'emploie à l'état sec et naturel. Dans la plupart des cas, ce dernier mode opératoire est préférable.

ŒUFS

La conservation des œufs par l'acide salicylique n'a été essayée avec quelque succès que dans certains cas où les œufs n'étaient pas expédiés dans de la paille menue, comme cela se fait habituellement. Car si l'on peut préserver les œufs de la putréfaction pour un temps assez long, en les plongeant quinze à vingt minutes dans de l'eau tenant en suspension de l'acide salicylique, il est impossible de paralyser l'influence des matières qui sont contenues dans la même paille et qui favorisent la putréfaction : nos ménagères pratiques le savent depuis longtemps. Aussi ne pourra-t-il être question de conserver les œufs, au moyen de l'acide salicylique, pour les transports lointains, tant que l'on n'adoptera pas un système d'emballage différent de celui que l'on suit aujourd'hui.

LAIT

Par addition d'acide salicylique sec, pas en solution (0.04 — 0.08 pour 100), on peut amener le lait pur à cailler trente-six heures plus tard que sans cette addition. C'est ce qui résulte de divers essais et entre autres de ceux que M. A. Pouriau a publiés dans le *Journal de l'Agriculture*, de Barral, (18 septembre 1875, page 447). Ce mémoire a été publié aussi dans le *Moniteur scientifique* du docteur Quesneville (3e série, t. VI, p. 1016) (2). M. Pouriau, professeur à

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XII, p. 331 et *Moniteur scientifique*, septembre 1876.

(2) Lire également un Mémoire plus récent et dont le *modus faciendi* est très-détaillé dans le numéro d'août 1876 du *Moniteur scientifique* et dû à MM. L. Manetti et G. Muso, de Lodi.

l'École d'agriculture de Grignon, a étudié l'acide salicylique à ce point de vue et il est arrivé aux résultats suivants :

1° Du lait sans acide salicylique s'est coagulé le 5 août 1875 au bout de trente-trois heures;

2° Du lait de même qualité, additionné de 20 centigrammes = 0.04 pour 100 d'acide salicylique, s'est coagulé au bout de quarante-cinq heures;

3° Du lait, toujours de même qualité, additionné de 40 centigrammes = 0.08 pour 100 d'acide salicylique, s'est coagulé au bout de quatre-vingt-dix heures.

La température du local où le lait s'était conservé, était constamment de 15 à 16° centigrades. Les mesures prises avec le crémomètre ont prouvé que la quantité de crème dans du lait mélangé d'acide salicylique était exactement la même que dans du lait pur; seulement la crème du lait salicylisé était un peu plus liquide. Le professeur Pouriau se demande à bon droit si le prix de l'acide salicylique permet d'employer industriellement ce produit pour la conservation du lait. Voici sa réponse : « Au prix actuel de l'acide salicylique, la dépense par litre de lait ressort à 2 centimes 1/2, chiffre insignifiant eu égard au résultat obtenu. » Le prix de l'acide salicylique est même un peu plus faible que celui qui vient d'être indiqué, ce qui diminue encore la dépense au bénéfice des agriculteurs et des marchands de lait.

BEURRE

Pendant l'été dernier, j'étais parvenu à conserver du beurre non salé, très-frais et très-savoureux pendant plusieurs semaines en l'enfermant dans une enveloppe salicylisée, et même à enlever à du beurre non salé, de même qualité, l'odeur de rance qu'il avait contractée, en le pétrissant et en le lavant soigneusement avec de l'eau salicylisée (1 partie d'acide salicylique pour 300 parties d'eau), puis avec de l'eau pure. Depuis cette époque, j'ai à plusieurs reprises obtenu de bons résultats en opérant sur une petite échelle. Je voudrais, par cette communication, attirer sur ce point, ainsi que sur les essais de conservation du lait relatés plus haut, l'attention des agriculteurs, afin que ceux d'entre eux qui ont des loisirs et qui trouvent du plaisir à observer rationnellement et consciencieusement puissent étudier de plus près ces faits assez importants pour l'agriculture. Car le chimiste, dans son laboratoire, travaille naturellement dans d'autres conditions que le praticien au milieu d'une grande exploitation; ce dernier est mieux préparé à apprécier l'opportunité de l'emploi de tel ou tel composé chimique, dans l'intérêt du plus grand nombre; le praticien seul est appelé à juger en dernier ressort (1).

FRUITS CONFITS, ETC.

L'acide salicylique est appelé encore à contribuer à la conservation des fruits et des légumes confits, des sirops de fruits et des jus de fruits. C'est ce qui ressort des considérations que nous avons exposées à propos de l'industrie du vin et de la bière. Une petite quantité d'acide salicylique pur (de 0^{gr}.5 à 1 gramme par kilogramme de jus de fruit) mélangée aux fruits confits les préserve de la fermentation et de la formation des moisissures. Une pincée d'acide salicylique répandue encore à la surface ou un morceau de papier à filtre imbibé d'une solution concentrée d'acide salicylique dans du rhum et recouvrant le contenu de la boîte en assurera parfaitement la conservation lorsque cette boîte sera fermée. Du reste, chacun imaginera bientôt la méthode qui lui convient le mieux et agira en conséquence.

La manière suivante de conserver les fruits (cerises, groseilles, framboises, prunes, pêches, abricots) a donné d'excellents résultats : On met les fruits par couches et avec du sucre dans un vase ou dans un verre à confitures, dont l'embouchure est assez étroite. Les fruits sont crus et il ne faut pas ajouter de l'eau. Puis on répand à la surface une dose d'acide salicylique de 0^{gr}.5 à peu près par kilogramme, et on ferme les vases avec du papier vélin, imbibé d'une solution d'acide salicylique. On les porte alors au bain-marie comme d'habitude. Si l'on veut

(1) Voir le Mémoire cité plus haut, de MM. Manetti et Muso, *Moniteur scientifique*, août, 1876.

conserver des fruits dans du vinaigre, on ajoute au vinaigre bouillant une petite quantité d'acide salicylique. On peut confire une sorte de concombres (*Salzgurken, saure Gurken*), mais sans vinaigre, de la manière suivante : on ajoute, à l'eau bouillant avec du sel, une petite quantité d'acide salicylique; on fait refroidir l'eau et on traite les concombres comme d'usage. Je recommande aussi de répandre à la surface des concombres, quand ils se trouvent dans leur petit tonneau, une dose d'acide salicylique.

Il est impossible d'imaginer toutes les circonstances dans lesquelles on a à combattre les décompositions, les fermentations (1), la formation des champignons et des moisissures, l'odeur de putréfaction dans des vases, etc. Les pages qui précèdent ont été écrites uniquement pour permettre au lecteur de s'orienter et pour l'encourager à entreprendre et à continuer lui-même des essais sur le même sujet. L'expérience a appris que la chimie et ses conquêtes excitent un intérêt très-grand et général, parce que l'utilité et les résultats des travaux chimiques s'imposent même au vulgaire avec l'évidence de faits patents. J'espère que cet écrit contribuera à mettre en lumière des observations pratiques qui serviront à l'intérêt général, en sortant de l'obscurité où on les dissimule modestement.

Appendice.

I

Pendant que les feuilles précédentes étaient déjà sous presse, j'ai eu l'occasion de faire une série d'essais très-intéressants, qui sont propres à confirmer l'importance de l'acide salicylique comme préparation antiputride. 4 kilogrammes de jaunes d'œufs ont été mis à ma disposition, par une personne de connaissance pour me permettre de réaliser un souhait que j'avais formé, celui de faire des essais sur la conservation du *vitellus* par l'acide salicylique. Les œufs qui ont fourni les jaunes ont été ouverts en ma présence.

Le 15 février, à six heures de l'après-midi, j'ai disposé les épreuves suivantes :

I. — Jaune de six œufs sans acide salicylique.

II. — $0^{k}.5$ de jaune d'œuf avec $0^{gr}.5$ d'acide salicylique sec, pulvérulent.

III. — $0^{k}.5$ de jaune d'œuf avec 1 gramme d'acide salicylique pulvérulent.

IV. — 1 kilogramme de jaune d'œuf avec 1 gramme d'acide salicylique en solution dans la glycérine.

V. — 1 kilogramme de jaune d'œuf avec 2 grammes d'acide salicylique en solution dans la glycérine.

Les épreuves I-V ont été disposées dans des gobelets de verre.

VI. — 1 kilogramme de jaune d'œuf, avec $0^{gr}.5$ d'acide salicylique dans une nouvelle boîte de tôle, pour vérifier l'influence que pourrait avoir ce mode de conservation.

La température du local dans laquelle je conserve les jaunes d'œufs est (2) celle d'une chambre chauffée.

Le 21 février, à midi, le contenu du n° I sentait déjà si mauvais qu'il a fallu l'enlever.

Le 22 février, j'ai observé sur le jaune d'œuf renfermé dans la boîte de tôle une odeur caractéristique, mais ne rappelant nullement la décomposition. Les épreuves II-V ne présentaient pas cette odeur. Il me parut donc qu'il y avait lieu de verser le contenu du n° VI de la boîte de tôle dans un vase de verre, ce que je fis en ajoutant $0^{gr}.3$ d'acide salicylique pour réparer la perte vraisemblable.

Aujourd'hui 4 mars, c'est-à-dire au bout de dix-huit jours, je puis noter les résultats suivants

Toutes les épreuves sont encore indécomposées; elles ont une faible réaction acide et

(1) Voir *Moniteur scientifique*, septembre 1876, p. 909, le procédé de M. Lajoux, pharmacien, pour empêcher la fermentation des sirops.

(2) Je poursuis encore les essais.

elles présentent complétement les propriétés du jaune d'œuf frais, prêt à être employé, sans autres préparations, dans l'industrie.

Les nos II, III et VI sont tout à fait irréprochables. La couche assez forte qui s'est formée à la partie supérieure ne montre pas trace de moisissure. Le no VI a perdu l'odeur qu'il avait prise dans la boîte de tôle.

Les nos IV et V paraissent un peu moins bons. En quelques points de la surface sont apparus les premiers indices de champignons de moisissures. Cependant on ne peut percevoir aucun symptôme de putréfaction. L'applicabilité de la glycérine comme dissolvant de l'acide salicylique paraît donc dépendre beaucoup de la pureté de cette glycérine; peut-être une solution dans l'huile serait-elle préférable.

Il faut beaucoup de précaution pour diviser l'acide salicylique pulvérulent dans un liquide, car ce produit se rassemble facilement en grumeaux; mais on voit par les essais précédents que cela n'a aucun inconvénient.

Comme on ne peut guère trouver de substance qui se putréfie à l'air plus facilement que le jaune d'œuf séparé du blanc, il est permis d'insister particulièrement sur le pouvoir antiputride de l'acide salicylique.

II

L'applicabilité de l'acide salicylique à la conservation de l'apprêt des tisserands, mentionnée déjà dans ce Mémoire, a trouvé depuis qu'il est écrit une confirmation due à une personne très-compétente. Il y a quelques mois que l'habile directeur d'une grande maison de tissage de Bohême institua à mon instigation des essais pour la conservation de l'apprêt des tisserands; voici le résultat dont il me fit part : l'emploi de l'acide salicylique ne devait pas être conseillé dans ce but, parce que l'apprêt prenait diverses colorations entre le rose et le rouge; cependant on était obligé de convenir que cet apprêt ne subissait ni décomposition ni fermentation. J'écrivis immédiatement à ce directeur que la coloration rouge devait provenir de la nature des vases, etc. Au bout de quelques semaines, j'appris par lettre que ma supposition avait été vérifiée. L'inconvénient de la coloration ne se produisait que par l'emploi de vases métalliques; on avait continué les essais dans des vases d'argile (et de bois) et l'on était très-content du résultat; l'empois se conservait parfaitement pendant des semaines et ne perdait rien de ses propriétés nécessaires.

SUR LES COMBINAISONS APPARTENANT A LA SÉRIE DU CONIFÉRYLE ET DE LA VANILLINE

Mémoire de M. Ferdinand Tiemann, publié dans le no 5 du 27 mars de l'année 1876 des *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin* (Comptes-rendus de la Société chimique de Berlin).

Dans le numéro 3 de la page 273 des *Berichte* de l'année courante (1), M. E. Erlenmeyer a publié une courte Notice sous ce titre : *De la préparation de la vanilline au moyen de l'eugénol.*

(1) Voici la Note dont veut parler M. Ferd. Tiemann :

« *Sur la formation de la vanilline au moyen de l'eugénol.*

« Sans aborder aujourd'hui la discussion des Mémoires et notices, à beaucoup d'égards difficile ou même impossible à comprendre, de Tiemann et Haarmann, ainsi que de Tiemann, je veux seulement annoncer que l'on peut obtenir de la vanilline en traitant convenablement l'eugénol potassé par le permanganate et même, semble-t-il, par l'hydrate de potassium. Dans les deux cas, il se forme aussi en plus ou moins grande quantité un polymère cristallisé de l'eugénol bouillant à 100 et quelques degrés. J'ai lieu de supposer que ce polymère précède la vanilline dans les réactions indiquées. En me réservant de publier une communication plus étendue dans les *Annales de Liebig*, je me permets d'exprimer le désir qu'il me soit réservé de terminer expérimentalement l'étude de l'eugénol et de ses relations avec d'autres corps, déjà indiquées par moi.

« E. Erlenmeyer. »

L'auteur (1) fait savoir qu'il lui est, pour beaucoup de raisons, difficile et même impossible de comprendre les Mémoires et Notices préliminaires que j'ai publiés sur la coniférine et sur la manière dont se produit, par sa transformation, le principe aromatique de la vanille sur l'acide vanillinique, sur un procédé de synthèse de la vanilline, sur l'alcool conifér ylique, etc., ainsi que sur un mode de formation de l'acide vanillinique et de la vanilline à l'aide de l'eugénol. Il avance (2) que l'on peut obtenir la vanilline en traitant convenablement l'eugénol potassé par le permanganate, peut-être même aussi par l'hydrate de potassium seul, et qu'il se forme en même temps un polymère de l'eugénol, fondant un peu au-dessus de 100 degrés, et représentant vraisemblablement un produit intermédiaire entre l'eugénol et la vanilline. Il exprime (3) le désir qu'il lui soit réservé de terminer expérimentalement l'étude de l'eugénol et des relations indiquées par lui entre ce composé et d'autres corps.

La première communication, d'après l'ensemble de son caractère, est tout à fait personnelle et s'adresse plutôt à moi qu'à la Société chimique. Bien que, dans le cours de fréquentes relations avec un grand nombre de chimistes, on ne m'ait jamais fait remarquer d'obscurité dans mes publications, l'insistance avec laquelle M. Erlenmeyer dénonce la difficulté ou l'impossibilité de comprendre mes Mémoires me donne à penser que certains passages n'ont pas été écrits avec assez de clarté pour être généralement compris, comme je le désirais, par le public scientifique. En remerciant sincèrement M. Erlenmeyer pour la communication qu'il m'a faite, je ne puis m'empêcher de regretter qu'il n'ait pas désigné d'une manière plus précise les points obscurs, à son avis.

Dans ces circonstances, je crois que la meilleure manière de réparer les oublis que j'ai pu commettre, d'éclaircir les obscurités que j'ai pu laisser, est de demander à la Société la permission de résumer brièvement les résultats obtenus jusqu'à ce jour par mes amis et par moi dans l'étude de la vanilline et des corps de la même famille, et de présenter dans leur ensemble les indications sur ce sujet, éparses jusqu'ici dans divers Mémoires.

LA CONIFÉRINE ET LES COMBINAISONS QUI PEUVENT ÊTRE PRÉPARÉES PAR SA DÉCOMPOSITION

Je rappellerai d'abord que la coniférine, glucoside répondant à la formule $C^{16}H^{22}O^{28}$, se décompose, sous l'influence de l'émulsine, en absorbant une molécule d'eau, en glucose $C^6H^{12}O^6$, et en un produit de dédoublement cristallisé $C^{10}H^{12}O^3$, et que ce dernier fournit par oxydation de la vanilline $C^8H^8O^3$ et de l'acide acétique ou de l'aldéhyde acétique; la vanilline, à une température élevée et sous pression, est décomposée par l'acide chlorhydrique en chlorure de méthyle et en aldéhyde protocatéchique :

$$C^6H^3\begin{cases}--- COH\\--- OH\\--- OH\end{cases}$$

Ces réactions caractérisent la vanilline. Ce corps est un aldéhyde protocatéchique méthylé :

$$C^6H^3\begin{cases}--- COH\\--- OH\\--- OCH^3\end{cases}$$

La grandeur moléculaire de la coniférine $C^{16}H^{22}O^{28}$ et du produit de dédoublement cristallisé $C^{10}H^{12}O^3$ a été déduite des produits de dédoublement indiqués plus haut, par la méthode ordinaire; le seul autre procédé de détermination de la grandeur moléculaire, celui qui consiste à prendre la densité de vapeur, n'était pas applicable, parce que les combinaisons précédentes ne sont pas volatiles, sans décomposition. Il n'y a pourtant pas de raison de prendre un multiple des formules précédentes pour grandeur moléculaire de la coniférine et de son produit de dédoublement; car, dans l'étude approfondie de ces combinaisons, on n'a fait au-

(1) *Tübing. med. chem. Untersuchungen*, fascicule 4.
(2) *Pflüger's Annalen*, t. XII, fascicule 1er.
(3) *Medicines Centralblatt*, 1872, p. 480.

cune observation qui autorise le moindre doute sur la grandeur moléculaire simple déduite des produits de décomposition.

Le produit de dédoublement de la coniférine $C^{10}H^{12}O^3$ se transformant par oxydation en vanilline, il faut qu'il contienne un reste de vanilline :

$$C^6H^3\begin{cases}\text{---}\,C\,\text{—}\,\cdot\,\text{—}\\ \text{---}\,OH\\ \text{---}\,OCH^3\end{cases}$$

et les autres éléments (C^3H^5O) qui constituent la molécule de cette combinaison ne peuvent se trouver que dans une chaîne latérale, réunis avec le C de ce reste de vanilline, de telle sorte que la formule de constitution du produit de dédoublement de la coniférine, déduite de cette considération, prend la forme suivante :

$$C^6H^3\begin{cases}\text{---}\,(C^3H^5O)\\ \text{---}\,OH\\ \text{---}\,OCH^3\end{cases}$$

La circonstance que le produit de dédoublement, comme la vanilline, en se rencontrant avec les bases, ne peut former que des sels de phénols simples, justifie complétement cette formule; d'après elle, la formation de la vanilline à l'aide du produit de dédoublement repose sur une simple oxydation de la chaîne latérale et trouve ainsi une explication parfaitement naturelle.

L'hypothèse faite autrefois par Haarmann et par moi, selon laquelle le produit de dédoublement de la coniférine aurait été l'éther éthylique de la vanilline, n'a pu subsister lorsque l'un de nous eut préparé synthétiquement la combinaison représentée par la dernière formule et eut reconnu qu'elle était complétement différente du produit de dédoublement de la coniférine; elle s'est écroulée lorsqu'en étudiant les combinaisons anisolées (phénétolées), nous avons constaté de plus en plus que les restes alcooliques (OCH^3) (OC^2H^5), adhérant au noyau du benzol dans ces combinaisons, ne sont pas modifiés par la réaction des agents oxydants.

Les éléments C^3H^5O qui composent la chaîne latérale du produit de dédoublement de la coniférine peuvent, comme je l'ai montré précédemment, être groupés de trois manières différentes, soit :

1° En un reste d'acétone :

$$\text{—}\,\cdot\,\text{—}\,CO\,\text{—}\,\cdot\,\text{—}\,C^2H^5 \quad \text{ou} \quad \text{—}\,\cdot\,\text{—}\,CH^2\,\text{—}\,\cdot\,\text{—}\,CO\,\text{—}\,\cdot\,\text{—}\,CH^3$$

2° Soit en un reste d'aldéhyde :

$$\text{—}\,\cdot\,\text{—}\,CH^2\,\text{—}\,\cdot\,\text{—}\,CH^2\,\text{—}\,\cdot\,\text{—}\,COH, \quad \text{ou :}$$

3° En un reste d'alcool :

$$\text{—}\,\cdot\,\text{—}\,C^3H^4(OH).$$

Les deux premières possibilités doivent être exclues de la discussion, parce que le produit de dédoublement ne présente aucune des propriétés et des réactions caractéristiques des acétones et des aldéhydes. Il ne reste donc que la troisième hypothèse, selon laquelle ce produit de dédoublement est une combinaison alcoolique constituée conformément à la formule :

$$C^6H^3\begin{cases}\text{—}\,\cdot\,\text{—}\,C^3H^4(OH)\\ \text{—}\,\cdot\,\text{—}\,OH\\ \text{—}\,\cdot\,\text{—}\,OCH^3\end{cases}$$

J'ai, pour ce motif, donné au produit de dédoublement le nom d'alcool conifér ylique.

Au reste alcoolique $C^3H^4(OH)$ correspond le reste d'hydrocarbure non saturé C^3H^5, ou $\text{—}\,\cdot\,\text{—}\,CH=:=CH\,\text{—}\,\cdot\,\text{—}\,CH^3$, c'est-à-dire un reste de propylène qui se trouve fréquemment en combinaison avec le reste de benzol C^6H^5. L'anéthol :

$$C^6H^4\begin{cases}\text{---}\,C^3H^5\\ \text{---}\,OCH^3\end{cases}$$

et aussi, comme l'ont prouvé récemment Erlenmeyer et Wassermann, l'eugénol :

$$C^6H^3\begin{cases}---\ C^3H^5\\---\ OH\\---\ OCH^3\end{cases}$$

ainsi que tous les membres du groupe de l'acide cinnamique, sont des dérivés de l'hydrocarbure phényle-propylène.

La plupart des corps dérivés du phényle-propylène sont caractérisés par la propriété de se transformer très-facilement en combinaisons polymériques et de fournir, par oxydation de la chaîne latérale, en même temps que des acides, de grandes quantités d'aldéhydes.

On retrouve à un haut degré dans l'alcool conifèrylique ces propriétés si caractéristiques des dérivés du phényle-propylène. Il suffit de conserver longtemps cet alcool pour qu'il se polymérise, sans incitation extérieure, en une combinaison aldéhydique (la vanilline). Bref, on ne peut douter qu'il n'appartienne aux dérivés du phényle-propylène.

La seule formule possible dans ce cas :

$$C^6H^3\begin{cases}---\ C^3H^4(OH)\\---\ OH\\---\ OCH\end{cases}$$

fait de l'alcool conifèrylique un alcool aromatique qui est en même temps un phénol, et, en réalité, ses propriétés chimiques, comme je l'ai déjà fait remarquer dans un premier Mémoire (1), concordent parfaitement avec cette manière de voir.

De même que la saligénine :

$$C^6H^4\begin{cases}---\ CH^2OH\\---\ OH\end{cases}$$

et que l'alcool vanillylique :

$$C^6H^3\begin{cases}---\ CH^2OH\\---\ OH\\---\ OCH^3\end{cases}$$

les seuls autres alcools aromatiques de même espèce actuellement connus, l'alcool conifèrylique se dissout facilement et sans altération dans les liquides alcalins. Quand on chauffe la solution aqueuse ou faiblement alcoolique de cet alcool avec des acides minéraux étendus, il y a, de même que pour ces deux derniers alcools, élimination d'eau, et il se produit une combinaison amorphe, insoluble dans l'eau, pour laquelle je propose le nom de *coniférétine*.

La coniférine elle-même peut être regardée comme une combinaison analogue aux éthers, comme de l'alcool conifèrylique dans lequel l'hydrogène du benzolhydroxyle est représenté par le reste de glucose $C^6H^{11}O^5$. On peut par conséquent exprimer la composition de la coniférine par la formule suivante :

$$C^6H^3\begin{cases}---\ C^3H^4(OH)\\---\ OC^6H^{11}O^5\\---\ OCH^3\end{cases}$$

La formation de l'acide saccharo-vanillinique ou :

$$C^6H^3\begin{cases}---\ COOH\\---\ OC^6H^{11}O^5\\---\ OCH^3\end{cases}$$

au moyen de la coniférine, découverte par Reimer et par moi, prouve bien que le reste d'alcool conifèrylique et le reste de glucose adhèrent réellement ensemble à l'endroit indiqué par la formule précédente.

COMBINAISON DE LA SÉRIE DE LA VANILLINE ET DU CONIFÉRYLE

L'étude de la coniférine a donc fait connaître deux nouvelles combinaisons : un aldéhyde, l'aldéhyde vanillique et, un alcool, l'alcool conifèrylique.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1133.

Or, à tout aldéhyde correspondent un acide, un alcool et un hydrocarbure, à tout alcool correspond un hydrocarbure, et si cet alcool est primaire, une aldéhyde et un acide. Dès que la nature de la vanilline et de l'alcool conifèrylique fut clairement reconnue, je dus m'imposer la tâche d'étudier les combinaisons qui, d'après les indications précédentes, se rattachent de près à la vanilline et à l'alcool conifèrylique, et je suis parvenu, avec mes amis, à accomplir presque complétement cette tâche.

Pour atteindre ce but, il a fallu préparer les membres de la série de la vanilline et du conifèryle indiqués par la théorie ; mais, en même temps, nous avions à chercher des membres de ces séries sur des domaines voinsins déjà explorés.

Ces combinaisons appartiennent toutes à la série protocatéchique, car elles renferment toutes le reste d'acide protocatéchique :

$$C^6H^3 \begin{cases} --- C — • — • — \\ --- O — • — • — \\ --- O — • — • — \end{cases}$$

Dans toutes l'affinité libre de l'un des deux atomes d'oxygène de ce reste est saturée par l'hydrogène, celle de l'autre par le méthyle, et, dans chacun de ces cas, selon la position respective du groupe méthyle et du groupe hydroxyle, il peut se produire deux combinaisons isomères, ainsi que le prouve l'existence de deux acides monométhylprotocatéchiques différents, constatée (1) par Reimer et par moi. L'un de ces acides est l'acide vanillinique, qui sera mentionné plus loin à plusieurs reprises, et que l'on prépare par oxydation de la vanilline, de la conifèrine, etc. (point de fusion 207 degrés, et non comme il avait été dit précédemment; 211 degrés), l'autre (2) est l'acide monométhylprotocatéchique obtenu à l'aide de l'acide diméthylprotocatéchique par élimination de méthyle (point de fusion 250 degrés).

L'obscurité règne encore sur la position absolue que les groupes méthyle et hydroxyle occupent dans ces deux acides, vis-à-vis de la chaîne carbonée latérale; mais, quelle que soit cette position, il est certain que l'on ne peut considérer comme membres de la série du conifèryle et de la vanilline que des substances dans lesquelles les groupes méthoxyle et hydroxyle se trouvent exactement, par rapport à la chaîne latérale, dans la même position que dans l'acide vanillinique.

Les combinaisons appartenant à la série de la vanilline se distingent de celle de la série du conifèryle en ce que les premières doivent être considérées comme dérivées du toluol $C^6H^5 — • — CH^3$, et les secondes comme dérivées du phénylpropylène $C^6H^5 — • — C^3H^5$.

COMBINAISONS PRÉPARÉES PAR SYNTHÈSE

Acide vanillinique $C^8H^8O^4$. — La vanilline, comme tous les aldéhydes, se transforme en un acide correspondant, l'acide vanillinique (3) :

$$C^6H^3 \begin{cases} --- COOH \\ --- OH \\ --- OCH^3 \end{cases}$$

lorsqu'on l'expose longtemps, finement divisée, à l'action de l'air.

Lorsqu'on traite la vanilline en solution par des agents oxydants, elle est à peine changée ou elle est complétement détruite. Ce n'est qu'en manipulant avec beaucoup de précaution et en employant des agents d'oxydation très-faibles que l'on peut obtenir ainsi de l'acide vanillinique. Ce phénomène, que présentent plus ou moins toutes les substances analogues aux phénols, conduit forcément à cette hypothèse : les agents d'oxydation, dans des conditions à peu près égales, agissent par oxydation sur les chaînes latérales et par destruction sur le noyau de benzol privé de sa faculté de résistance par l'introduction du groupe hydroxyle.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 524.

(2) Ce dernier acide a été obtenu récemment aussi par décomposition de l'acide méthylnorhémipinique. (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 72.)

(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 609.

Alcool vanillinique $C^8H^{10}O^3$. — Quand on laisse longtemps (plusieurs mois) de l'amalgame de sodium agir à la température ordinaire sur de la vanilline en solution aqueuse, on obtient un liquide jaune clair, à réaction fortement alcaline. Quand on le neutralise avec précaution par de l'acide sulfurique étendu, la couleur jaune clair passe au rose faible et l'hydrovanilloïne $C^{16}H^{18}O^6$, précédemment décrite (1), commence à cristalliser. Au bout de deux jours de repos, cette hydrovanilloïne s'est presque complétement séparée. On filtre, on agite le liquide filtré avec de l'éther, on abandonne à l'évaporation les extraits éthérés concentrés par distillation, lesquels sont incolores si l'on a neutralisé avec assez de précaution; il reste de beaux cristaux, réunis par groupes serrés en forme d'étoiles et à peine colorés. L'analyse élémentaire les a fait reconnaître pour de l'alcool vanillylique :

$$C^6H^3\begin{cases}--- CH^2OH\\--- OH\\--- OCH^3\end{cases}$$

Cette substance se dissout sans difficulté dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude ou dans l'alcool et recristallise, par évaporation lente de la solution aqueuse, en cristaux blancs, prismatiques. La substance pure fond de 103 à 105 degrés, mais elle se ramollit déjà à une température un peu inférieure. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une magnifique couleur violet rouge. Sous l'influence des agents oxydants, elle retourne à l'état de vanilline.

Acide férulique (2) $C^{10}H^{10}O^4$. — Quand on fait digérer pendant quatre à cinq heures, au bain d'huile, dans un appareil à condensateur vertical, à 150 ou 160 degrés, le sel de sodium de la vanilline :

$$C^6H^3\begin{cases}--- COH\\--- ONa\\--- OCH^3\end{cases}$$

avec un excès d'anhydride acétique, additionné d'acétate de sodium, on obtient, comme nous l'avions trouvé, M. N. Nagai et moi, une masse qui se solidifie presque complétement par le refroidissement. Si l'on en éloigne l'acétate de sodium et l'excès d'anhydride acétique par digestion avec de l'eau, il reste une substance visqueuse qui va se solidifiant de plus en plus avec le temps. On la dissout dans l'éther, et de la solution éthérée on enlève, par agitation avec une solution d'hydrosulfite de sodium, l'acétovanilline qui s'est formé en même temps que cette substance, pendant la réaction. De cette dernière on peut, après décomposition par l'acide sulfurique, extraire, par agitation avec de l'éther, de l'acétovanilline pure, fondant à 77 degrés et cristallisant en aiguilles, comme la vanilline. La solution éthérée, débarrassée de l'acétovanilline par le procédé ci-dessus, laisse, quand on la fait évaporer, de la vanillo-coumarine impure.

On obtient cette dernière à l'état pur en la lavant avec de l'alcool, dans lequel les impuretés résineuses se dissolvent plus facilement que la vanillo-coumarine, et en le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans de l'acide acétique glacial. Si l'on fait bouillir cette combinaison avec de la lessive de potasse alcoolique, il reste, après évaporation de l'alcool, une masse saline dont la solution aqueuse, acidulée par l'acide sulfurique, abandonne à l'éther de l'acide férulique. Cet acide se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther, difficilement dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude, et l'on peut l'obtenir à l'état pur en le laissant cristalliser dans ce dernier dissolvant. On a constaté que cet acide était de l'acide férulique, en le comparant exactement avec l'acide férulique extrait de l'*assa-fœtida*, ainsi que par l'analyse élémentaire. L'acide férulique, de l'une ou de l'autre de ces deux origines, fond à 168-169 degrés, et non, comme il est indiqué dans la plupart des traités de chimie, à 153-154 degrés. Son mode de formation indique qui ne peut être considéré que comme de

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1125.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 54.

l'acide cinnamique méthoxylé, hydroxylé, et sa composition doivent être exprimés par la formule :

$$C^6H^3\begin{cases}--- CH = = = CH - \bullet - COOH\\--- OH\\--- OCH^3\end{cases}$$

C'est un dérivé du phénylpropylène. Les groupes hydroxyle et méthoxyle adhérents au noyau du benzol occupent dans sa molécule exactement la même position que dans la vanilline relativement à la chaîne latérale carbonée; l'acide férulique est donc incontestablement un membre de la série coniférylique.

COMBINAISONS DÉJA RECONNUES RÉCEMMENT COMME ÉTANT DES MEMBRES DE LA SÉRIE DE LA VANILLINE ET DU CONIFÉRYLE

Comme on le voit, on est parvenu à préparer l'acide correspondant à la vanilline, l'alcool qui lui appartient, ainsi que l'acide de la série du coniféryle, l'acide férulique. Ce dernier est déjà connu depuis longtemps et par conséquent il aurait pu être compris depuis longtemps, et de plein droit, au nombre des combinaisons qui vont être décrites ci-dessous :

Créosol $C^8H^{10}O^2$. — On n'avait pas encore pu obtenir, par réduction complète de la chaîne latérale de la vanilline, la substance dans laquelle le groupe méthyle a reçu le résidu aldéhydique de la vanilline.

Cette substance ne peut être composée que d'après la formule :

$$\begin{cases}--- CH^3\\--- OH\\--- OCH^3\end{cases}$$

Mais il existe une combinaison répondant à cette formule. C'est un dérivé du toluol depuis longtemps connu et reconnu par Mendelssohn (1) et par moi comme membre de la série protocatéchique : je veux dire le toluol qui se trouve dans le goudron de bois de hêtre.

Il ne s'agissait plus que de déterminer si le méthoxyle et l'hydroxyle du créosol occupaient relativement ou n'occupaient pas la même position que la vanilline dans la chaîne carbonée latérale.

Pour répondre à cette question, il fallait transformer en un groupe carbonylique le reste de méthyle adhérant directement au noyau de benzol; il devait se produire alors soit de l'acide vanillinique, soit de l'acide monométhylprotocatéchique isomère, fondant à 250 degrés.

L'oxydation directe n'a conduit à aucun résultat, comme on devait s'y attendre en réfléchissant aux analogies de nature existant entre le créosol et le phénol. M. Mendelssohn et moi nous avons donc aussitôt cherché à mettre la combinaison à l'abri d'une décomposition complète, pendant son oxydation, de la manière que j'ai décrite dans un précédent Mémoire pour l'eugénol, c'est-à-dire en échangeant contre de l'acétyle l'hydrogène du groupe benzol-hydroxyle (2).

Du créosol pur, bouillant à 220 degrés, a d'abord été transformé par ébullition avec de l'anhydride acétique en acéto-créosol, combinaison qui bout à 245 degrés.

L'acéto-créosol, finement divisé, a été répandu dans de l'acide acétique étendu et mélangé, à la température de 50 à 60 degrés, avec une solution de permanganate de potassium à $^1/_{10}$. Au liquide séparé par filtration de l'hydrate de peroxyde de manganèse, on a ajouté de la lessive de soude jusqu'à réaction faiblement alcaline, et l'on a concentré par évaporation jusqu'à ce que le mélange fût réduit à un faible volume.

La solution concentrée, acidulée avec de l'acide sulfurique et agitée avec de l'éther, a abandonné à ce dernier un acide que son point d'ébullition, son analyse élémentaire et sa transformation en acide protocatéchique ont fait reconnaître pour de l'acide vanillinique. Il est à

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1136.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 52.

peine besoin d'expliquer la formation de l'acide vanillinique; l'acide acétovanillinique auquel l'acétocréosol a donné naissance en dernier lieu, est décomposé à l'ébullition par la lessive de soude que l'on a ajoutée et transformé en acide vanillique.

Les groupes hydroxyle et méthoxyle occupent donc dans le créosol la même position que dans la vanilline, par rapport à la chaîne carbonée latérale; le créosol est donc en réalité la combinaison cherchée.

Eugénol $C^{10}H^{12}O^2$. — La réduction complète de la chaîne latérale a été opérée avec plus de succès dans l'alcool conifé rylique que dans la vanilline. J'ai déjà annoncé précédemment (1) que l'on obtient de très-petites quantités d'une substance oléagineuse en faisant réagir l'amalgame de sodium sur l'alcool conifé rilyque. Cette substance, en raison de son mode de production, ne peut être qu'un alcool conifé rylique réduit dans la chaîne latérale, c'est-à-dire la combinaison qui est à l'alcool conifé rylique ce qu'est, par exemple, l'hydrocarbure Éthane à l'alcool éthylique. Il doit être constitué conformément à la formule :

$$C^6H^3\begin{cases} --- C^3H^5 \\ --- OH \\ --- OCH^3 \end{cases}$$

Malheureusement les quantités de cette combinaison oléagineuse obtenues jusqu'à ce jour sont si faibles que je ne suis pas encore parvenu à en contrôler la composition par l'analyse.

Mais cette substance présente une propriété caractéristique qui indique avec précision la direction à suivre dans l'étude du membre de la série conifé rylique mentionné plus haut. Elle possède une odeur d'eugénol très-prononcée.

La constitution de l'eugénol a été éclairée d'un nouveau jour par l'étude déjà citée qu'en ont faite Erlenmeyer et Wassermann. Ces chercheurs ont montré que l'eugénol est un dérivé du phénylpropylène tout autant que l'acide protocatéchique, et que sa composition doit être exprimée par la formule :

$$C^6H^3\begin{cases} --- C^3H^5 \\ --- OH \\ --- OCH^3 \end{cases}$$

Cette formule est exactement celle de la substance cherchée; les relations de l'eugénol sont exactement celles que doit présenter la substance en question, et, comme pour le créosol, il ne restait plus aussi pour l'eugénol qu'à décider expérimentalement cette question : les groupes méthoxyle et hydroxyle y occupent-ils, par rapport à la chaîne latérale, la même position que dans la vanilline? Ainsi qu'il résulte de la notice que j'ai publiée, M. Nagai et moi nous sommes parvenus à transformer le phénol en acide vanillinique et en vanilline; à prouver par conséquent que l'eugénol est la combinaison qui joue vis-à-vis de l'alcool conifé rylique, en tant qu'il est question de sa nature alcoolique, le rôle de l'hydrocarbure.

L'hypothèse d'après laquelle la substance oléagineuse, non encore analysée, préparée en petite quantité au moyen de l'alcool conifé rylique, serait de l'eugénol, se trouve ainsi élevée presqu'à la hauteur d'un certitude.

Dans la transformation de l'eugénol en acide vanillinique et en vanilline, M. Nagai et moi nous avons suivi exactement la même marche que M. Mendelssohn et moi avions suivie dans la transformation du créosol en acide vanillinique. Nous avons d'abord préparé l'acétoeugénol, brièvement décrit dans le Mémoire cité en dernier lieu, et nous l'avons oxydé, en solution acétique, par le permanganate de potassium. Quand on évapore directement la solution acide et qu'on épuise par l'éther la solution concentrée additionnée d'acide sulfurique étendu, il se forme en premier lieu un mélange d'acétovanilline et d'acide acétovanillinique; plus tard, lorsqu'on sature faiblement la solution avec de la lessive de soude, avant de l'évaporer, on obtient de la vanilline et de l'acide vanillinique. La nature de ces corps a été caractérisée avec précision par la détermination du point de fusion, par la transformation des combinaisons acétylées en combinaisons désacétylées. De plus, l'acide vanillinique a été soumis à l'analyse élémentaire.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1135.

Lorsque l'on pratique l'oxydation en solution très-acide et que l'on emploie un excès de permanganate de potassium, l'eugénol donne naissance à une combinaison qui se dissout dans l'eau avec une facillité relative, qui fournit des cristaux magnifiques, donne avec l'acide sulfurique une réaction violette et se distingue de l'acide acétovanillinique par ce dernier caractère comme par sa plus grande solubilité dans l'eau. Nous nous occupons encore actuellement de préciser exactement la nature de ce corps, ainsi que les conditions dans lesquels il se forme.

Je viens de décrire les principales combinaisons, trouvées jusqu'à ce jour, de la série du coniféryle et de la vanilline. Pour mettre en évidence les relations entre les deux séries, j'ai réuni ces combinaisons dans les séries désignées plus haut et j'ai formé ainsi le tableau suivant :

Série du coniféryle.

$C^6H^3\{C^3H^5, OH, OCH^3$	$C^6H^3\{C^3H^4(OH), OH, OCH^3$	$C^6H^3\{C^2H^2COH, OH, OCH^3$	$C^6H^3\{C^2H^2COH, OH, OCH^3$
Eugénol.	Alcool coniférylique.	Aldéhyde (inconnu).	Acide férulyque.

Série de la vanilline.

$C^6H^3\{CH^3, OH, OCH^3$	$C^6H^3\{CH^2(OH), OH, OCH^3$	$C^6H^3\{COH, OH, OCH^3$	$C^6H^3\{COOH, OH, OCH^3$
Créosol.	Alcool vanillinique.	Aldéhyde vanillique (vanilline).	Acide vanillinique.

L'alcool coniférylique et l'acide férulique ne sont donc que divers degrés d'oxydation de l'eugénol ; l'alcool vanillylique, l'aldéhide vanillylique et l'acide vanillinique ne sont que divers degrés d'oxydation du créosol, et enfin, pour ce qui concerne le rapport entre la série coniférylique et la série vanillinique, elles reflètent les relations très-claires de la série de l'acide cinnamique à la série de l'acide benzoïque.

De même que les membres de la série cinnamique se tranforment par oxydation en l'déhyde benzoïque et en acide benzoïque, de même tous les membres de la série du coniféryle (y compris l'acide férulique, pour lequel on n'a pas fait particulièrement cette observation) se transforment dans les mêmes conditions en vanilline et en acide vanillinique ; à cela près que cette transformation est un peu plus difficile parce que le groupe benzol-hydroxyle qu'ils renferment exerce une influence pertubatrice sur l'oxydation de la chaîne latérale. Il est donc opportun d'échanger le groupe benzol-hydroxyle de toutes ces combinaison contre le groupe acétoxyle, avant de procéder à l'oxydation.

Le tableau et les explications qui précèdent permettent d'apprécier la direction dans laquelle il paraît désirable de poursuivre l'étude des corps appartenant à la série du coniféryle. Des essais qui ont pour but la préparation de l'acide férulique et de l'aldéhyde encore inconnu de la série férulique, au moyen de l'eugénol et de l'alcool coniférylique, des essais de transformation des membres de la série du coniféryle en combinaisons plus riches en hydrogène et dérivée non plus du phénylpropylène, mais du phénylpropyle et dont MM. Erlenmeyer et Wassermann ont déjà donné l'exemple pour l'eugénol, n'offrent pas d'autre intérêt, et j'espère pouvoir bientôt rendre compte des résultats.

L'alcool coniférylique, dont la chaîne latérale peut être regardée comme constituée conformément à la formule :

$$— \bullet — \dot{C}H = : = CH — \bullet — CH^2OH$$

car il est très-invraisemblable qu'un hydroxyle alcoolique contracte l'adhérence représentée par la formule :

$$— \bullet — CH = : = C(OH) — \bullet — CH^3,$$

l'alcool coniférylique que l'on peut donc considérer d'avance comme un alcool primaire, n'acquiert complétement ce caractère que par sa transformation en acide férulique.

L'alcool conifĕrylique et même la conifĕrine prennent, lorsqu'on expose l'un ou l'autre longtemps et dans un grand état de division à l'influence de l'air, une odeur agréable, complétement différente de celle de la vanilline et provenant peut-être de l'aldéhyde de la série du conifĕryle formé dans ces circonstances.

L'acide protocatéchique, duquel dérivent toutes les substances dont il est question ici, peut être considéré, d'après les divers procédés mis en œuvre pour l'obtenir, comme de l'acide métoxybenzoïque hydroxylé ou comme de l'acide paraoxybenzoïque hydroxylé.

Pour déterminer d'une manière tout à fait certaine la nature chimique des combinaisons appartenant à la série du conifĕryle et de la vanilline, il est donc nécessaire de chercher à répondre expérimentalement à cette question : Ces combinaisons sont-elles des dérivés de l'acide benzoïque paraméthoxylisés, métahydroxylisés, ou, inversement, parahydroxylisés, métaméthoxylisés?

Si l'on parvient à prouver que l'une des combinaisons précédentes contient, dans sa chaîne latérale, le groupe méthoxyle dans la position caractérisée par les préfixes *para* et *méta*, on aura en même temps fourni la même preuve pour tous les autres membres des deux séries précédentes contenant toujours les groupes méthoxyle et hydroxyle dans la même position relative à la chaîne latérale.

Lorsque Marasse (1) eut prouvé que le gaïacol passant sur de la poudre de zinc portée à une haute température se transforme en anisol, et lorsque Mendelssohn et moi eûmes reconnu dans le créosol le membre de la série de la vanilline, complétement réduit dans la chaîne carbonnée latérale, la solution même de ce problème ne parut plus trop difficile.

Mendelssohn et moi nous nous occupons de préparer de grandes quantités de créosol pur, et nous espérons pouvoir préparer, à l'aide du créosol, l'éther méthylique du paracréosol ou du métacréosol de la même manière que Marasse a obtenu de l'anisol à l'aide du gaïacol.

Dans la courte notice que j'ai citée plus haut, M. Erlenmeyer parle aussi de la préparation de la vanilline à l'aide de l'eugénol et retourne ainsi à une méthode de formation de la vanilline que j'ai déjà publiée (2) il y a quelques semaines. M. Erlenmeyer a recours, du reste, à un procédé de préparation un peu différent de celui que j'ai décrit : c'est le sel potassique de l'eugénol qu'il oxyde; c'est la combinaison acétylique que j'emploie. On voit du premier coup d'œil que la voie suivie par M. Erlenmeyer est la plus directe. On comprend aussi que mes amis et moi nous avons d'abord essayé la méthode simple et que, si nous avons choisi le second procédé qui est plus compliqué, c'est uniquement parce qu'il était possible de tourner ainsi des écueils auxquels on venait se heurter en se servant du premier. Il y a plus d'un an que M. Reimer et moi avons fait nombre d'essais pour préparer de la vanilline au moyen du sel de potassium de l'eugénol, en employant des dispositions tout à fait semblables à celles qu'indique M. Erlenmeyer. Nous avons aussi obtenu de cette façon des produits d'oxydation de l'eugénol, répandant nettement l'odeur de la vanille; mais nous ne sommes pas parvenus à en isoler de la vanilline pure, saisissable par l'analyse. Si nous avons renoncé à publier les essais que je viens de mentionner, c'est parce qu'il ne nous a pas semblé qu'une odeur pût suffire à elle seule pour démontrer la formation d'une combinaison quelconque.

Des essais ultérieurs ont prouvé la possibilité de la transformation de l'eugénol en vanilline. Nous ne doutons donc plus aujourd'hui que l'odeur de vanille précédemment observée par nous ne provient pas de la vanilline formée pendant nos essais. Mais, comme la méthode découverte par M. Nagai et par moi permet de préparer facilement de la vanilline pure, tandis que la seconde méthode, celle qu'emploie M. Erlenmeyer, ne nous a toujours fourni que de petites quantités d'une combinaison impure, nous croyons devoir donner la préférence à la première.

En dernier lieu, M. Erlenmeyer exprime le désir que la démonstration expérimentale des relations existant entre l'eugénol et la vanilline lui soit abandonnée. Je regrette de ne pouvoir accéder à ce vœu, car cette démonstration a déjà été faite par mes amis et par moi, ainsi qu'il

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CC, p. 152.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 52.

résulte de ce qui précède. A ce propos, je prends la liberté de faire observer que l'étude sur l'eugénol, publiée en 1875 par M. Erlenmeyer, nous a fourni des points de repère très-précieux pour l'exécution de nos travaux. Mais on ne peut nous adresser le reproche d'en avoir puisé l'idée dans quelques observations de M. Erlenmeyer sur les relations existant entre l'eugénol et la vanilline. Ce qui le prouve, c'est que M. Erlenmeyer mentionne pour la première fois (1) ces relations dans le fascicule des *Annales de Liebig* publié au mois de décembre 1875, tandis que mon Mémoire (2), dans lequel j'insiste fortement sur les relations de l'eugénol avec l'alcool coniférylique et par conséquent aussi avec la vanilline, avait déjà été publié au mois de juillet de la même année.

SUR CERTAINS DÉRIVÉS DE L'ACIDE DIMÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE ET DE L'ACIDE VANILLIQUE (ACIDE MONOMÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE) (3)

Par MM. Ferdinand Tiemann et Kaeta Oukimori Matsmoto.

La présence fréquente de membres de la série de l'acide protocatéchique dans des produits naturels et industriels (vanilline, eugénol, créosol, méthylcréosol), nous a engagés à faire une étude un peu plus approfondie des plus proches dérivés de l'acide diméthylprotocatéchique.

Nous avons l'honneur de présenter à la Société chimique les résultats obtenus jusqu'à ce jour.

ACIDE DIMÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE

L'acide diméthylprotocatéchique qui a servi aux essais suivants a été préparé par oxydation du méthyleugénol.

Voici comment on procède pour en obtenir un bon rendement :

On agite 1 partie de méthyleugénol avec 10-15 parties d'eau à 80-90 degrés, de manière à former une émulsion. Au moyen d'un siphon, dont on a rendu une branche mobile en y insérant un tube flexible, on y fait couler, en agitant constamment, une solution de 3 parties et $^1/_2$ de permanganate de potassium dans 20-30 parties d'eau à 80-90 degrés. La solution de caméléon se décolore d'abord immédiatement, plus tard elle se décolore plus lentement. Lorsque l'hydrate de peroxyde de manganèse mis en liberté s'est décomposé et que le liquide supérieur est devenu complétement incolore, on filtre et on évapore le liquide filtré jusqu'à ce qu'il soit réduit à un faible volume. De la solution concentrée, on précipite, avec de l'acide chlorhydrique, l'acide diméthylprotocatéchique ainsi formé, à l'état de masse cristalline. On purifie cet acide par cristallisation répétée dans l'eau bouillente, et on l'obtient à l'état de masse blanche, fondant à 174-175 degrés (sans correction).

ACIDE NITRODIMÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE $C^9H^9NO^6 = C^6H^2(NO^2)\begin{cases}---OCH^3\\---OCH^3\\---COOH\end{cases}$

Lorsqu'on traite par l'acide nitrique l'acide diméthylprotocatéchique qui vient d'être décrit, il se forme un acide nitré, en même temps que des nitro-produits indifférents, insolubles dans l'ammoniaque, de même que dans la nitrisation de l'acide anisique, il se produit, à côté de l'acide anisique, des anisols (4) nitrés. On obtient une quantité des combinaisons indifférentes susdites d'autant plus grande que l'acide nitrique employé est plus concentré et qu'on le

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXIX, p. 387.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1135.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, n° 11, 26 juin 1876.
(4) Salkowski, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIII, p. 7.

laisse réagir plus longtemps. La meilleure manière de préparer l'acide nitrodiméthylprotocatéchique est la suivante :

On verse dans un matras de l'acide diméthylprotocatéchique pur, desséché à 100 degrés, on l'arrose avec un excès d'acide nitrique, de 1.25 de densité, et on chauffe le tout avec précaution au bain-marie, jusqu'à ce que la première réaction violente soit passée. Si alors on ajoute de l'eau, les nitro-produits se séparent à l'état de masse jaune floconneuse ; mais souvent la séparation est lente et elle n'est à peu près complète qu'après un repos prolongé. On lave à plusieurs reprises avec de l'eau, de manière à éloigner autant que possible l'acide nitrique adhérent, et l'on fait ensuite digérer la masse, à la température ordinaire, avec de l'ammoniaque en solution dans l'eau. L'acide nitrosé ainsi produit se dissout à l'état de sel ammoniacal, tandis que les corps indifférents restent non dissous. De la solution ammoniacale l'acide chlorhydrique précipite l'acide mononitrodiméthylprotocatéchique, que l'on obtient immédiatement à l'état de pureté parfaite, en le faisant cristalliser dans l'eau chaude.

Des essais entrepris pour nitroser cet acide à un plus haut degré sont restés sans résultat; il s'est toujours dédoublé en donnant de l'acide carbonique et les nitro-produits indifférents déjà mentionnés.

L'analyse élémentaire de l'acide nitrodiméthylprotocatéchique complétement desséché a conduit aux nombres suivants :

	Calculé.		Trouvé. I	Trouvé. II
C^9.....	108	47.58	47.43	.....
H^9.....	9	3.96	4.12	.....
N.....	14	6.17	.....	6.27
O^6.....	96	42.29	.....	.....
	227	100.00		

La substance cristallise en aiguilles jaunes, qui sont assez difficilement solubles dans l'eau froide, et facilement solubles dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau chaude. La combinaison desséchée à l'air contient de l'eau de cristallisation, qui se dégage lentement mais complétement à 100 degrés ; sa couleur jaune sombre passe alors au jaune pâle. Un dosage de l'eau de cristallisation, effectué par une longue dessiccation de la substance à 100 degrés, a donné le résultat suivant :

	Théorie.	Dosage.
$^1/_2$ H^2O.....	3.81	3.49

La composition de l'acide nitrodiméthylprotocatéchique, desséché à l'air, est donc représentée par la formule suivante :

$$C^9H^9NO^6 + {}^1/_2\ \text{aq.}$$

MONONITRODIMÉTHYLPYROCATÉCHINE $C^8H^9NO^4 = C^6H^3(NO^2)\left\{\begin{matrix}\text{---}OCH^3\\ \text{---}OCH^3\end{matrix}\right.$

Les combinaisons indifférentes qui se forment, *à titre de produits accessoires*, dans la préparation de l'acide nitrodiméthylprotocatéchique, se composent de divers nitrodérivés de la diméthylpyrocatéchine. Si l'on emploie, comme on l'a indiqué, pour la neutralisation de l'acide diméthylprotocatéchique, un acide nitrique de 1.25 de densité, il se produit presque exclusivement, à côté de l'acide nitrodiméthylprotocatéchique, de la mononitrodiméthylpyrocatéchine. Pour obtenir cette dernière, on fait digérer le nitro-produit avec une solution aqueuse d'ammoniaque pour enlever l'acide nitrosé, puis on lave avec de l'eau froide, pour entraîner l'ammoniaque, et l'on fait enfin cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool étendu. On parvient ainsi, bien que difficilement, à séparer le corps en question de petites quantités de dinitrodiméthylpyrocatéchine formées simultanément. La mononitrodiméthylpyrocatéchine que nous avons obtenue et que l'analyse élémentaire plusieurs fois répétée permet de considérer comme une combinaison pure, cristallise en belles aiguilles jaunes, fondant constamment à 95-96 degrés, difficilement solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, dans la substance susdite, a donné les nombres suivants :

	Calculé.		Trouvé. I	II	III
C^8	96	52.45	52.45	52.57	.....
H^9	9	4.92	5.05	5.12	.....
N	14	7.65	.....	.....	7.48
O^4	64	34.98	....	.....	.....

TRINITRODIMÉTHYLPYROCATÉCHINE $C^8H^7N^3O^8 = C^6H(NO^2)^3 \begin{cases} --- OCH^3 \\ --- OCH^3 \end{cases}$

Quand on chauffe de la mononitrodiméthylpyrocatéchine avec de l'acide nitrique fumant, ou avec un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentré, deux nouveaux atomes d'hydrogène sont remplacés par deux groupes (NO^2) et il se produit de la trinitrodiméthylpyrocatéchine. Cependant il est impossible de pousser plus loin la nitrisation ; il résulte de nos essais que le dernier atome d'hydrogène du noyau du benzol n'est pas remplacé, même quand on prolonge la réaction de l'acide nitrique. La trinitrodiméthylpyrocatéchine est une combinaison très-stable en présence des acides, et l'eau la précipite à l'état de masse blanche de sa solution dans l'acide nitrique ou dans le mélange concentré d'acides nitrique et sulfurique. Cette combinaison cristallise dans l'alcool étendu, sous forme de prismes blancs, éclatants, fondant à 144-145 degrés (sans correction), et insolubles dans l'eau, mais franchement solubles dans l'alcool chaud et dans l'éther.

Les analyses élémentaires de la trinitrodiméthylpyrocatéchine ont conduit aux nombres suivants :

		Théorie.	Dosage.	
C^8	96	35.16	35.35	.....
H^7	7	2.56	2.61	.....
N^3	42	15.39	.....	15.42
O^8	128	46.89	.....	.....
	273	100.00		

Si l'on mélange une solution alcoolique de trinitrodiméthylpyrocatéchine avec de l'ammoniaque alcoolique et que l'on chauffe pendant peu de temps, il se sépare une combinaison rouge cristallisée, qui se distingue par son insolubilité dans tous les dissolvants connus. Nous parlerons, dans une communication ultérieure, de cette substance que l'on peut considérer d'avance comme une trinitrophénylènediamine.

Soumise à la réaction d'un acide nitrique de 1.3-1.35 de densité, la mononitrodiméthylpyrocatéchine se transforme en dinitrodiméthylpyrocatéchine; nous ne sommes cependant pas encore parvenus à isoler complétement cette dernière combinaison. Les nitro-produits de substitution supérieurs de la diméthylpyrocatéchine se distinguent des inférieurs par une plus faible solubilité dans l'alcool étendu. Cette propriété permet de préparer à l'état pur la combinaison nitrée simple.

L'acide nitrodiméthylprotocatéchique est un acide monobasique et forme des sels et des éthers bien caractérisés.

NITRODIMÉTHYLPROTOCATÉCHATE D'AMMONIUM $C^9H^8(H^4N)NO^6$

On obtient le sel ammoniacal en dissolvant l'acide dans de l'ammoniaque alcoolique chaude concentrée. Le procédé le plus facile consiste à opérer dans un tube scellé, à 100 degrés. Quand on fait refroidir la dissolution, il se sépare en aiguilles d'un jaune pâle magnifique tres-facilement solubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool froid. Le sel ammoniacal perd déjà, à 100 degrés, une partie de son ammoniaque, et il se reforme une quantité correspondante d'acide libre; il est donc impossible de préparer le sel en faisant évaporer une solution d'acide nitrodiméthylprotocatéchique dans l'ammoniaque aqueuse.

Nous nous étions d'abord proposé de préparer, au moyen d'un acide dinitrométhylprotocatéchique traité par l'ammoniaque, un acide benzoïque, diamidé, dinitré, d'une composition analogue à celle de l'acide chrysanisique. Cependant nous ne sommes pas parvenus, comme nous l'avons déjà fait observer, à obtenir un acide diméthylprotocatéchique et dans des essais tentés pour opérer dans l'acide mononitrodiméthylprotocatéchique, un même échange des groupes méthoxyle contre des restes ammoniacaux, nous avons également échoué jusqu'à présent. Du reste, quand on fait digérer du nitrodiméthylprotocatéchate d'ammoniaque avec un excès d'ammoniaque alcoolique, sous pression et à une haute température (200 degrés), il se forme des combinaisons basiques; mais nous n'avons pas encore pu les préparer dans un état parfait de pureté.

NITRODIMÉTHYLPROTOCATÉCHATE D'ARGENT $C^9H^8AgNO^6$

Ce sel se sépare à l'état de précipité jaune pâle, lorsqu'on mélange avec du nitrate d'argent une solution aqueuse concentrée de nitrodiméthylprotocatéchate d'ammonium. Il est soluble dans l'eau bouillante et cristallise en belles et grandes aiguilles d'un jaune pâle, pendant le refroidissement de la dissolution. La combinaison est très-stable et ne noircit pas à la lumière. Un dosage de l'argent qu'elle contient a donné le résultat suivant :

	Calculé.	Trouvé.
Ag.....	32,33	32,20

ÉTHER ÉTHYLIQUE DE L'ACIDE NITRODIMÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE $C^9H^8(C^2H^5)NO^6$

Pour préparer cette combinaison, on sature de gaz acide chlorhydrique une solution d'acide nitrodiméthylprotocatéchique dans l'alcool absolu, on distille ensuite la plus grande partie de l'excès d'alcool, et l'on finit par ajouter de l'eau. L'éther qui s'est formé se précipite alors. Il présente l'aspect d'une huile jaune et se solidifie bientôt en une masse cristalline. Cristallisée dans l'alcool étendu, cette substance forme des prismes plats, d'un éclat nacré, fondant à 99-100 degrés (sans correction), insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'analyse élémentaire de la combinaison pure a conduit aux nombre suivants :

	Calculé.		Trouvé.	
C^{11}.....	132	51.77	51.70	.....
H^{13}.....	13	5.09	5.31	.....
N.....	14	5.49	.....	5.52
O^6.....	96	37.65	.....	.....
	255	100.00		

On peut aussi obtenir la substance précédente par nitrisation de l'éther éthylique de l'acide diméthylprotocatéchique, éther qui va être décrit plus loin; mais, dans ce cas, il se présente toujours, comme produits accessoires, des diméthylpyrocatéchines, desquelles on ne peut séparer la combinaison qu'avec une extrême difficulté. Ces dernières se forment exclusivement lorsqu'on emploie de l'acide nitrique très-fort et qu'on le laisse réagir longtemps; on ne pourrait donc pas obtenir d'éther éthylique dinitré et de l'acide diméthylprotocatéchique.

ÉTHER ÉTHYLIQUE DE L'ACIDE DIMÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE $C^9H^9(C^2H^5)O^4$

On obtient cette combinaison par un procédé analogue à celui dont on fait usage pour préparer l'éther éthylique de l'acide nitrodiméthylprotocatéchique, c'est-à-dire en saturant par du gaz acide chlorhydrique une solution alcoolique d'acide diméthylprotocatéchique, en distillant l'excès d'alcool et en précipitant par l'eau.

On distille, après dessiccation, la substance oléagineuse ainsi séparée; le liquide distillé se solidifie, par le refroidissement, en une masse blanche cristalline. On lave cette dernière par l'alcool fortement étendu, puis on la fait cristalliser avec une quantité d'alcool chaud aussi petite que possible.

Ainsi préparé, l'éther éthylique de l'acide diméthylprotocatéchique forme des aiguilles incolores, facilement solubles dans l'éther et dans l'alcool, insolubles dans l'eau, dont le point de fusion se trouve à 43-44 degrés, et qui entrent en ébullition, sans se décomposer, à 295-296 degrés (sans correction).

Une analyse de cette substance, par combustion, a donné les nombres suivants :

		Calculé.	Trouvé.
C^{11}.....	132	62.85	62.80
H^{14}.....	14	6.67	6.88
O^4	64	30.48	....
	210	100.00	

CHLORHYDRATE D'ACIDE AMIDODIMÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE ET DE CHLORURE STANNEUX

$$C^6H^2(NH^2)\left\{\begin{matrix}---OCH^3\\---OCH^3\\---COOH\end{matrix}\right\},HCl + SnCl^2$$

Quand on traite une solution d'acide nitrodiméthylprotocatéchique dans de l'eau chaude, par de l'étain et de l'acide chlorhydrique, le liquide prend transitoirement une coloration jaune brun; mais, au bout de quelque temps, il redevient complétement incolore. Si alors on sépare par filtration l'étain non attaqué et que l'on réduise le liquide filtré à un faible volume, il se sépare, pendant le refroidissement, des cristaux tabulaires jaunes. On peut, en les faisant cristalliser dans l'eau à plusieurs reprises, les obtenir exempts de chlorure stanneux et complétement incolores. La combinaison ainsi préparée est le sel double de chlorure stanneux et de chlorhydrate d'acide amidodiméthylprotocatéchique.

Les dosages du chlore et de l'étain, dans la substance pure, ont donné les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Cl.....	25.20	25.02
Sn.....	27.93	28.10

En décomposant par l'hydrogène sulfuré le sel double de chlorure stanneux dissous dans de l'acide fortement étendu, on obtient une solution incolore de la combinaison de l'acide chlorhydrique et de l'acide amidodiméthylprotocatéchique. Cette combinaison est cependant extraordinairement stable; le liquide, évaporé avec les plus grandes précautions, se colore d'abord en vert, puis enfin en violet très-sombre, et les aiguilles cristallines du chlorhydrate d'acide diméthylprotocatéchique qui se forment en dernier lieu n'ont pas encore pu être séparées des produits de décomposition qui y sont mélangés et qui les colorent.

Des essais tentés pour mettre en liberté l'acide amidodiméthylprotocatéchique, avec de l'acétate de sodium ajouté à la solution aqueuse de son chlorhydrate, sont également restés sans résultats, parce que l'acide libre se décompose encore plus facilement que sa combinaison avec l'acide chlorhydrique.

ACIDE NITROACÉTOVANILLINIQUE $C^{10}H^9NO^7 = C^6H^2(NO^2)\left\{\begin{matrix}---OCH^3\\---OC^2H^3O\\---COOH\end{matrix}\right.$

L'acide vanillinique, acide monométhylprotocatéchique, n'est pas susceptible d'être nitré directement. Quand on fait réagir sur lui de l'acide nitrique fort, il est décomposé et oxydé jusqu'à formation d'acide oxalique. L'opération réussit cependant, lorsqu'au lieu d'acide vanillinique, on emploie de l'acide acétovanillinique. Lorsqu'on arrose ce dernier dans un matras avec un peu d'acide nitrique fumant, il se produit immédiatement une réaction violente, que l'on est obligé de maîtriser en plaçant le matras dans de l'eau froide, pour empêcher la décomposition de faire trop de progrès. Lorsque le dégagement de vapeurs rouges a cessé, on ajoute, goutte à goutte, encore un peu d'acide nitrique fumant au liquide bien refroidi. Aus-

sitôt que cet acide ne réagit plus dans les conditions indiquées, c'est-à-dire lorsqu'il ne provoque plus de nouveau dégagement de gaz, on fait couler, en mince filet, le contenu du matras dans de l'eau froide. Après un repos prolongé, plus rapidement lorsqu'on agite avec une baguette de verre, le nitro-produit se sépare en partie sous forme de flocons cristallins, en partie à l'état de masse jaune, pâteuse, qui, au bout de peu de temps, se solidifie complétement. La séparation a lieu plus rapidement, et d'une manière plus complète, quand on neutralise par du carbonate de sodium la plus grande partie de l'acide nitrique libre. On lave avec de l'eau l'acide nitroacétovanillinique pour le débarrasser de l'acide nitrique adhérent et on le purifie en le faisant cristalliser dans de l'alcool étendu.

Les analyses élémentaires que nous avons faites de la combinaison pure ont conduit aux nombres suivants :

		Calculé.	Trouvé.	
C^{10}	120	47.06	47.10	.....
H^9	9	3.53	3.56	.....
N	14	5.49	.....	5.70
O^7	112	43.92	.....	.....
	255	100.00		

L'acide nitroacétovanillinique cristallise en fines aiguilles incolores, qui fondent à 181-182 degrés (sans variation), en se décomposant partiellement. Il ne se dissout pas dans l'eau froide, il se dissout difficilement dans l'eau chaude, facilement dans l'alcool et dans l'éther. Quand on le fait chauffer avec de l'acide sulfurique concentré et de l'alcool, il se dégage une odeur caractérisée d'éther acétique, ce qui prouve que le groupe acétyle y existe encore.

ACIDE NITROVANILLINIQUE $C^8H^7NO^6 = C^6H^2(NO^2)\left\{\begin{array}{l}---OCH^3\\---OH\\---COOH\end{array}\right.$

L'acide nitroacétovanillinique se décompose facilement en nitrovanillinate et en acétate de sodium quand on le chauffe avec de la lessive de soude étendue. L'acide sulfurique étendu précipite, du liquide concentré par évaporation et complétement refroidi, l'acide nitrovanillinique à l'état de masse blanche, cristalline. On purifie cet acide en le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool étendu. Complétement pur, il forme des aiguilles blanches, brillantes, d'une grande densité, et commence à se décomposer à 210 degrés, sans cependant fondre à cette température. Cet acide est difficilement soluble, même dans l'eau chaude ; mais, quand il est entré en solution, il ne se reprécipite que longtemps après, et dans ce cas c'est toujours sous forme d'une huile qui se solidifie en cristallisant au bout de quelques heures.

Les dosages du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, dans cet acide, ont conduit aux nombres suivants :

		Calculé.	Trouvé.	
C^8	96	45.07	45.20	.....
H^7	7	3.28	3.41	.....
N	14	6.57	.....	6.74
O^6	96	45.08	.....	.....
	213	100.00		

L'acide nitrovanillinique se dissout avec une couleur jaune dans l'ammoniaque aqueuse ; seulement, lorsqu'on fait évaporer cette dissolution, ce que l'on obtient ce n'est pas le sel ammoniacal pur, c'est ce sel mélangé avec de l'acide libre. Mais si l'on neutralise avec précaution l'acide nitrovanillinique avec de l'hydrate de sodium et que l'on évapore suffisamment, le sel de sodium de cet acide se sépare, par le refroidissement, en belles aiguilles jaunes.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 14 août. — Critique expérimentale sur la glycémie (suite). La glycémie a sa source dans la fonction glycogénésique du foie; par M. Cl. Bernard. — *Conclusions :* « Nous avons suivi le plan que nous nous étions tracé. Nous avons localisé la formation du sucre, nous sommes remonté à la source du sucre du sang et nous avons vu que la glycémie prend son origine dans une fonction glycogénésique du foie. Le sucre, qui se détruit partout dans le corps, se régénère donc en même temps dans le tissu hépatique d'une manière constante.

Nous verrons ultérieurement que toutes les oscillations de la glycémie sont liées à la fonction glycogénésique hépatique. Quand le déversement sucré du foie dans le sang s'accroît, la glycémie augmente et l'animal peut devenir diabétique; quand elle diminue ou cesse, la glycémie s'atténue ou s'éteint en entraînant souvent à sa suite les symptômes les plus graves et la mort. Mais, avant de suivre toutes les conséquences de ces variations dans le phénomène glycémique, il importe d'aborder le problème physiologique lui-même et d'étudier le mécanisme de la fonction glycogénésique du foie. Ce sera l'objet de mes prochaines communications. »

— Sur la formation thermique des deux aldéhydes propyliques isomères; par M. Berthelot.

— Recherches thermiques sur l'acide hydrosulfureux; par M. Berthelot.

— Sur la théorie dynamique des régulateurs; par M. Rolland.

— Note sur un silicate alumineux hydraté, déposé par la source thermale de Saint-Honoré (Nièvre) depuis l'époque romaine; par M. Daubrée. — Ce silicate a été trouvé au fond d'un bassin romain, au milieu d'un béton; il s'éloigne considérablement par sa composition (1) des halloysites et des autres silicates d'alumine hydratés qui ont déjà été signalés comme produits par différentes sources thermales, notamment à Plombières, Bourbonne-les-Bains et Bourbon-l'Archambault. A raison de sa forme, de sa structure essentiellement concrétionnée et de sa cohésion, il paraît impossible d'admettre que la substance dont il s'agit consiste en un simple dépôt mécanique apporté par l'eau; on doit le considérer comme un précipité formé par voie chimique.

Parmi les silicates d'alumine dont ce dépôt s'éloigne le moins, quant à la composition, sont la pyrophyllite et la pagodite.

— M. Ollier donne lecture d'un Mémoire sur la trépanation des os dans les diverses formes d'ostéo-myélite.

— Résultats obtenus dans le traitement par les sulfo-carbonates des vignes phylloxérées. Lettre de M. Marès à M. Dumas. Après le docteur Tant-pis (voir le rapport Mathey, p. 704), vient le docteur Tant-mieux qui vient nous rassurer sur l'efficacité des sulfo-carbonates. Voici un passage de sa lettre tout à fait consolant :

« Montpellier, 6 août 1876.

Nous sommes, depuis une quinzaine de jours, dans une des périodes d'épreuves les plus décisives qu'ait à subir la vigne pendant sa végétation, surtout quand elle souffre d'un mal de racines.

La chaleur et la sécheresse sont excessives. Depuis six semaines, il n'a pas plu, et les

(1) D'après une analyse faite à l'École des mines, il serait formé de :

Silice	76.60
Alumine	12.60
Peroxyde de fer	2.30
Chaux	1.80
Magnésie	Trace.
Eau	6.30

maxima du thermomètre se sont tenus régulièrement de 30 à 36 degrés. Cette dernière température est celle dont nous jouissons actuellement : vendredi, 4 août, 36°.2; samedi, 36 degrés; dimanche (aujourd'hui) ce sera tout aussi fort. Aucune circonstance ne pourrait être plus favorable pour mettre à l'épreuve le système de culture que je propose et que j'emploie pour combattre le phylloxera, système qui consiste à traiter les points d'attaque par un antiphylloxérique, dès qu'on les reconnaît, et à les raffermir ensuite à la surface de manière à amener le sol à un état de dureté pareil à celui des terrains incultes ou comprimés. Pour moi, l'antiphylloxérique le plus complet, celui dont les effets ne trompent pas, c'est le sulfocarbonate de potassium, employé à la dose de 1 décilitre par cep occupant $2^{m}.25$ de surface, dissous dans l'eau ou imbibé dans du marc de soude pulvérisé. En été, il suffit de 1 demi-décilitre de sulfocarbonate de potassium, imbibé dans 2 litres de marc de soude. Jusqu'à présent *toutes* les applications de ces agents, que j'ai faites en février, mars, avril, mai et juin, et qui ont été suivies d'un *bon* raffermissement, ont régulièrement réussi. Je considère donc le procédé comme d'un effet certain, et je ne doute pas que le raffermissement, bien fait, pratiqué à diverses reprises par des roulages et des pilonnages combinés de janvier en mai, ne soit un préservatif du phylloxera.

Je suis très-satisfait des sulfocarbonates; je les ai employés cette année sur une grande échelle, et je continue même à les employer mélangés aux marcs de soude, malgré les grandes chaleurs et sans inconvénients, car il n'a pas péri un seul cep dans mes traitements, et je les ai cependant étendus à plus de *vingt mille* souches. L'année prochaine, je continuerai encore et j'espère bien conserver mes vignes, quoiqu'elles soient attaquées depuis 1873. Cette année, elles sont encore belles et présentent dans leur ensemble une récolte satisfaisante. Les parcelles négligées ou traitées d'une manière insuffisante sont à l'état de décomposition. »

— Observations sur le développement et les migrations du phylloxera; par M. P. Boiteau.

— Emploi d'un *pal distributeur* pour amener les sulfocarbonates sur les racines des vignes phylloxerées; par M. Gueyraud. Lettre à M. Dumas. — « Prenant pour base de mes études les travaux des délégués de l'Académie des sciences, qui établissaient que cinq toxiques au moins tuaient le phylloxera dans les applications de la grande culture, je me donnai pour objectif de réduire les frais d'application de ces toxiques, par l'invention du pal dont je vous ai adressé un modèle.

L'expérience a aujourd'hui prononcé. Les sulfocarbonates de potassium ou de sodium, étendus de 3 à 5 fois leur volume d'eau, employés au moyen du pal distributeur, à une profondeur de 25 à 50 centimètres, ont détruit dans un délai de trois jours tous les phylloxeras existant sur les racines; la vigne a repris de la vigueur et de la verdure; les ceps des taches phylloxérées, dont le pivot seul était vivant, sont entrés en végétation, en formant un nouveau système radicellaire, et ils ont émis des bourgeons jusque vers le milieu de juillet : c'est une véritable résurrection. »

— Traitement des vignes phylloxérées à Aimargues (Gard) : emploi d'un projecteur souterrain, pour la distribution du liquide insecticide. Lettre de M. J. Rousselier à M. Dumas. Voici ce que conseille l'auteur d'après sa pratique personnelle :

« Agir avec persévérance sur le phylloxera des racines;

« Employer les sulfocarbonates pour régénérer les vignes les plus malades;

« Employer le sulfure de carbone d'une manière intermittente, à très-petites doses, répétées pendant tout l'été, pour détruire le phylloxera au fur et à mesure qu'il se produit. »

D'après l'auteur, le succès certain se réduit à fournir aux vignerons le moyen simple d'introduction dans le sol des doses très-réduites de liquide insecticide, sulfure de carbone ou sulfocarbonate. C'est l'objet du projecteur souterrain qu'il a fait construire et dont le fonctionnement régulier lui est démontré par un usage de deux mois. Cet appareil permet de faire 4,000 trous par jour et, dans certains cas, jusqu'à 6,000, et de projeter au fond du trou, avec certitude et sans aucune perte, avec une certaine pression, des doses régulières et aussi petites que l'on veut de l'insecticide.

— Sur la destruction du phylloxera au moyen de la décortication des ceps de vigne. Note de M. Sabaté, présentée par M. P. Thenard. — Les travaux de MM. Balbiani et Boiteau ont

montré que le phylloxera des racines venait retremper sa fécondité en évoluant du sein du sol sur les feuilles de vigne, et des feuilles sur les écorces, où les œufs qu'il y dépose éclosent dès les premières chaleurs du printemps.

Pour détruire ces œufs, nous avons enlevé les écorces en décortiquant les ceps, et nous avons employé un gant à mailles d'acier, qui a parfaitement fait l'opération, et dont le fonctionnement est facile pour un homme, une femme ou un enfant.

Un homme, aux journées courtes, en janvier, peut décortiquer aisément de 400 à 500 grosses souches de 3,000 à l'hectare.

Cette décortication, nous l'avons faite cet hiver sur 30 hectares de notre vignoble qui en compte 70 environ. Le temps nous a manqué pour décortiquer l'ensemble.

Voici la situation comparée : Les 40 hectares non décortiqués avaient, l'année dernière, onze foyers, d'une étendue totale de 2 hectares environ ; aujourd'hui, ces foyers agrandis et d'autres nouveaux représentent une superficie de 6 hectares. Sur les 30 hectares décortiqués, non-seulement les anciens foyers ne se sont pas étendus et il n'en est pas survenu de nouveaux, mais encore nous avons rétabli quelques vignes que l'on pouvait considérer comme perdues.

Nous saurons donc bientôt si la destruction de l'œuf d'hiver assure la destruction du phylloxera. Nous le croyons.

— D'autres communications sur le phylloxera ont encore lieu, mais le *Compte-Rendu* ne fait que citer les noms de MM. Neyroux, Bruneau, F. Jobard, M^me^ Grivet, et ferme sa porte pour le reste.

— MM. Polli et de Pietra-Santa adressent une série de documents concernant leurs travaux sur les maladies par ferment morbifique.

« Une brochure de M. le docteur Minich, *sur un nouveau pansement des plaies*, expérimenté à l'hôpital de Venise, a été récemment présentée à l'Académie, par M. Larrey. De l'aveu même du savant chirurgien vénitien, c'est d'après les principes du professeur Polli (de Milan), l'initiateur en Italie de la médication sulfitée, qu'il a employé le sulfite de soude ; les formules de la solution sont celles mêmes qui ont été présentées par M. de Pietra-Santa.

Voici les conclusions du nouveau travail des auteurs :

1° Plusieurs maladies (dites *catalytiques*) reconnaissent pour cause première une fermentation des principes du sang ;

2° L'acide sulfureux a la propriété de prévenir et d'arrêter toutes les fermentations des matières animales et végétales ;

3° Les propriétés antifermentescibles de l'acide sulfureux se retrouvent, d'une manière complète, dans les sulfites alcalins et terreux, qui sont parfaitement tolérés par l'organisme ;

4° Pour rendre plus durable encore la présence des sulfites dans l'organisme et pour retarder leur conversion en sulfates, il faut substituer aux sulfites des hyposulfites (1) de même base ;

5° Les maladies dans lesquelles on a constaté l'action bienfaisante des sulfites sont les affections déterminées par un ferment pathologique (fièvres paludéennes, fièvre puerpérale, affections par absorption purulente, diphtérie, phthisie pulmonaire aux périodes de ramollissement et de fonte des tubercules, solutions de continuité à sécrétion ichoreuse, plaies de mauvaise nature et ulcères variqueux).

— M. le secrétaire perpétuel signale une brochure de M. H. Byasson, portant pour titre : *Mémoire sur l'origine du pétrole.* Cette brochure contient, entre autres, la description d'expériences montrant que le pétrole peut prendre naissance dans l'action de la vapeur d'eau, de l'acide carbonique et de l'acide sulfhydrique sur le fer.

---

(1) Il y a plus de trente ans que nous avions reconnu des propriétés précieuses aux hyposulfites et avions même préparé un sirop d'hyposulfite de soude, qui se demande toujours, ce qui étonna alors beaucoup le docteur Dupasquier qui, dans une brochure à laquelle Vulfranc Gerdy répondit, ne reconnaissait à l'hyposulfite de soude que la propriété de purger, comme le sulfate de soude et à la même dose. D^r^ Q.

— Découverte de la planète (165). Dépêche transmise le 10 août 1876, par M. Joseph Henry, à Washington.

— Observations des Perséides, faites à l'Observatoire de Clermont-Ferrand, les 10 et 11 août 1876; par M. Gruey.

— Résumé des règles pratiques de la nouvelle navigation. Mémoire de M. A. Fasci, présenté par M. Yvon Villarceau.

— Influence des vibrations sonores sur le radiomètre; par M. J. Jeannel. — « J'ai constaté que certaines vibrations sonores déterminent les mouvements rotatoires du radiomètre.

Dans une demi-obscurité, trois radiomètres A, B, C, d'inégale sensibilité et en repos complet, ont été placés sur la tablette intérieure d'un orgue de salon.

Les notes basses, celles des trois premières octaves, déterminent les mouvements de rotation. Les notes les plus basses agissent le plus; cependant le *fa* et le *fa* dièse de l'octave inférieure, surtout avec le jeu du bourdon, déterminent la rotation la plus rapide. L'*ut*, le *ré* et le *mi*, quoique plus graves, agissent beaucoup moins. »

Suit l'explication, bien entendu, et la théorie.

— Action des hydracides sur l'acide tellureux; par M. A. Ditte.

— De la rhodéine au point de vue analytique; par M. E. Jacquemin.

— Recherches sur des dérivés de l'éther acétylvalérianique. Note de M. Eug. Demarçay; présentée par M. Cahours.

— Examen des minéraux du Chili; par M. Domeyko.

« *Minéral chloro.* — J'ai déjà décrit un chlorure d'argent mercuriel, depuis j'ai découvert un chloro-iodure d'argent et de mercure dont voici les caractères : amorphe, jaune ressemblant par sa couleur à la tocornalite (iodure d'argent et de mercure).

A en juger d'après les proportions dans lesquelles se trouvent ces quatre éléments combinés, je pense que le mercure doit s'y être combiné avec l'iode et l'argent avec le chlore, formant :

Chlorure d'argent.....	46
Sous-iodure de mercure.....	54

Sulfates de cuivre polybasiques. — Le sulfate de cuivre simple, d'un beau bleu intense, transparent, provient de la décomposition des pyrites cuivreuses; mais il est rare dans ce cas qu'il se forme un sulfate simple, sans qu'il renferme un sulfate de sesquioxyde de fer. Ce dernier se trouve souvent en proportion tellement grande que le minerai forme une espèce d'alun cuproferrique, aussi translucide ou transparent que le sulfate simple, dont il diffère par la couleur bleu céleste, plus pâle que celle du sulfate de cuivre neutre artificiel.

Ainsi l'on vient de découvrir dans les Cordillières, situées en face de la capitale Santiago, vallée de San-Francisco, des mines de cuivre abondant en minerais pyriteux et sulfatés, qui portent le nom de *los Bronces*.

L'un de ces sulfates, que j'ai soumis à l'analyse, est d'un bleu céleste pur, à structure fibreuse; sa composition se rapproche de la formule générale des aluns, dans laquelle l'alumine est remplacé par le sesquioxyde de fer et la base alcaline par le protoxyde de cuivre CuO. Quant à la proportion d'eau, je l'ai trouvée variable. »

— Des altérations de l'urine dans l'athrepsie des nouveaux nés. Applications au diagnostic, au pronostic et à la pathogénie; par MM. J. Parrot et Albert Robin.

1° Les modifications que subit l'urine dans l'athrepsie des nouveau-nés constituent, par leur nature et leur mode d'association, un groupe morbide tout particulier qui ne répond qu'à cette maladie, que l'on ne rencontre dans les autres affections des nouveau-nés que lorsqu'elle vient les compliquer et qui différencient complétement ce liquide de l'urine normale.

Voici quels sont ces principaux caractères : l'urine, dans l'athrepsie, est toujours colorée, du jaune-citron au jaune le plus foncé; toujours odorante, mousseuse, fade ou aromatique; toujours diminuée dans sa quantité; sa densité varie de 1009 à 1012.5. Elle est presque toujours trouble ou opaline, souvent sédimenteuse; le sédiment peut renfermer les éléments suivants : cylindres à divers degrés d'altération; éléments anatomiques graisseux, à noyau

coloré; mucus; graisse, acide urique; urates de soude cristallisés ou pulvérulents, pigment, etc. La réaction est toujours acide : l'urée varie de 3gr.63 par litre, et 1gr.22 par kilogramme de poids, à 16gr.19 et 5gr.89, soit, en moyenne, 8gr.49 par litre et 3gr.20 par kilogramme. L'acide urique, l'urochome, l'indigose, très souvent augmentés; l'albumine, variable quant à l'époque de son apparition, ne manque chez aucun malade; le sucre est fréquent; les chlorures sont, en moyenne, de 3gr.09 par litre, et de 1gr.28 par kilogramme; l'acide phosphorique de 2gr.24-0gr.95.

2° Il est possible d'établir des rapports entre les caractères physiques et chimiques de l'urine dans l'athrepsie et les diverses formes, périodes, symptômes et complications de cette maladie; il en résulte des syndrômes urologiques qui peuvent être utilisés non-seulement pour le diagnostic de la maladie, mais pour la détermination de ses formes, de ses périodes, etc. Dans quelques cas même, ils annonceront l'apparition prochaine de certains troubles graves; ils contribueront souvent à fixer le pronostic.

Suivent plusieurs observations cliniques où le retour à la santé ou la mort sont décrits avec tous les détails nécessaires.

3° La connaissance des modifications que subit l'urine dans l'athrepsie éclaire la pathogénie et la physiologie pathologique de cette maladie.

— Recherche de la matière organique animale dans les terrains anciens; par M. E. Husson.

— Expériences sur la reproduction mécanique du vol de l'oiseau; par M. V. Tatin.

— Bancs stratifiés de silex massif observés auprès de Digoin (Saône-et-Loire) dans un terrain considéré comme crétacé. Note de M. J. Canat.

— M. E. Ferrières signale l'apparition d'un bolide observé par lui à Saint-Germain-en-Laye, le lundi 7 août, à neuf heures trente-sept minutes du soir. Il est parti de la constellation de la Lyre pour aller se perdre au-dessous de l'Aigle, dans la direction de Saturne. Sa lumière, d'abord d'un blanc éclatant, a fini par s'étaler en un panache d'une teinte verte admirable; il a laissé derrière lui une traînée d'étincelles rouges. La durée du phénomène a été d'environ deux secondes.

— M. Daubrée présente de la part de M. Capellini, un Mémoire en italien *Sur les terrains tertiaires du versant septentrional de l'Apennin.*

Séance du 21 août 1876. — Observations méridiennes des petites planètes faites à Greenwich et à Paris pendant le deuxième trimestre de 1876, communiquées par M. Le Verrier. Deux pages et demi in-4° de chiffres.

— Théorèmes relatifs à des courbes d'ordre et de classes quelconques, etc.; par M. Chasles. Six pages de formules.

— Formation thermique de l'hydroxylamine ou oxyammoniaque; par M. Berthelot. Six pages de thermochimie la plus abstraite. — « Décidément, nous disait un pharmacien, M. Berthelot me paraît fort en chimie. »

— Un effet de foudre pendant l'orage du 18 août. Note de M. A. Trécul.

— Résultats obtenus par le traitement des vignes phylloxérées, au moyen des sulfo-carbonates et du pal distributeur, — L'auteur se montre aussi très-satisfait de l'emploi des sulfo-carbonates, et, à voir cette unanimité de *satisfaits* depuis la furibonde attaque partie de Mancey, on serait porté à croire que M. Dumas, si vertement secoué, a envoyé des télégrammes à tous ses *dumalâtres* pour étouffer les cris des autres pas contents du tout. Espérons cependant que le zèle de ses amis ne va pas jusque là et que M. Marès surtout est sincère. Il est beau certainement d'adorer l'Etre suprême (c'est le nom qu'on donne depuis bien longtemps à notre grand chimiste), mais dans une question aussi grave cette complaisance deviendrait bien coupable.

— M. J. Lichtenstein appelle de nouveau l'attention de l'Académie sur l'invasion de phylloxeras ailés, qui a eu lieu à Mancey (Saône-et-Loire), le 25 juillet dernier.

Suivant M. Lichtenstein, les insectes qui lui ont été adressés présentent bien la forme ailée qu'il a appelée *pupifere*. Ils déposent leurs pupes dans le duvet des feuilles. Quelques-

unes sont déjà écloses et lui ont donné le type sexué sans rostre. Les insectes étaient si nombreux qu'on a pu compter jusqu'à quatre ou cinq ailés sur une seule feuille.

— M. le contre-amiral Serres, qui vient d'obtenir le commandement de la station de l'Océan pacifique, est autorisé par son ministre à demander à l'Académie des instructions pour utiliser son voyage dans l'intérêt de la science.

— M. Ch. Tellier annonce à l'Académie le départ prochain du vapeur le *Frigorifique*, qui doit aller chercher, à La Plata, un chargement de viandes fraîches conservées par le froid, et le ramener en France.

Le *Frigorifique* a cru devoir faire dire une messe pour ses appareils avant de jeter l'ancre, ce qui a encore jeté du *froid* dans l'assistance et sur son navire.

— Observations de la planète (165), Peters, faites à l'équatorial du jardin de l'Observatoire de Paris, par MM. Paul Henry et Prosper Henry.

— Observations de la planète (165), faites à Leipzig, par M. Bruhns, communiquées par M. Le Verrier.

— Découverte de la planète (166). Dépêche transmise par M. Joseph Henry, à Washington.

— Régulateur électrique, pour entretenir le mouvement du pendule; par M. Bourbouze.

— Éclairs en chapelet. Note de M. G. Planté.

— De la substitution équivalente des matières minérales qui entrent dans la composition des végétaux et des animaux; par MM. P. Champion et H. Pellet.

— Sur la fermentation de l'urine. Réponse à M. Pasteur; par H. Ch. Bastian.

M. Pasteur avait dit : « Vous faites fermenter l'urine parce qu'en introduisant de la potasse à 100 degrès, vous introduisez du même coup des germes. Les germes ne sont pas tués à 100 dégrès dans une liqueur alcaline; mais chauffez l'urine jusqu'à 110 degrés et jamais l'urine qui recevra cette potasse ne fermentera. »

M. Bastian répond : « M. Pasteur croit qu'il s'agit ici seulement d'une question de température; pour moi, c'est une erreur; c'est avant tout une quantité de potasse introduite. J'ai chauffé de la potasse à 110 degrés et néanmoins l'urine a fermenté. La différence entre les résultats obtenus par le savant français et moi tient précisément à la dose de potasse introduite dans l'urine. »

S'il en est ainsi, la question de la génération spontanée ne tiendrait plus qu'à un fil et la théorie des germes de M. Pasteur, telle qu'il l'exagère, ne reposerait pas sur des bases assez solides pour résister à toutes les attaques. Nous ne pouvons donc que renvoyer nos lecteurs, en cette circonstance, à l'article de notre collaborateur M. Ch. Blondeau, que l'on trouvera dans ce numéro, page 993, et qui, tout en étant d'accord avec M. Pasteur en beaucoup de points, ne le suit pas cependant *aveuglément* dans toutes ses conclusions.

— Recherches sur les gaz contenus dans les fruits du baguenaudier; par MM. C. Saint-Pierre et L. Magnien.

— Observations des étoiles filantes pendant les nuits des 9, 10 et 11 août 1876; par M. Chapelas.

— M. le baron Larrey présente à l'Académie, en mémoire du professeur Boeck, mort depuis cette publication, en Norwége, un ouvrage intitulé : *Recherches sur la syphilis, appuyées de tableaux statistiques tirés des archives des hôpitaux de Christiana.* Le docteur Larrey analyse cet ouvrage très-remarquable et plein de faits d'une grande importance.

Séance du 28 août. — Théorèmes relatifs à des couples de segments faisant une longueur constante; par M. Chasles. Six grandes pages de formules. Si M. Chasles continue sur le même pied, on sera forcé de lui retirer l'écritoire, comme on fit autrefois à Cauchy.

— Sixième Note sur les transmissions électriques à travers le sol; par M. Th. Du Moncel. — L'auteur des transmissions électriques nous paraît aussi trop prolixe.

— Beaucoup de présentations que le *Compte-rendu* enregistre simplement.

— Sur la comète périodique de d'Arrest. Note de M. G. Leveau, présentée par M. Faye.

— Lettre de M. R. Wolf à M. Le Verrier, sur une tache ronde sur le Soleil, que l'on rap-

porte à l'ancienne observation de M. Lescarbault. Voir en tête de notre numéro, page 992, ce que M. Radau dit de cette nouvelle observation, qui lui paraît encore une illusion.

— Observations de la planète (165). — Positions de quelques étoiles variables. Lettre de M. C.-H.-F. Peters'.

— Étoiles voisines de la polaire. Lettre de M. Ad. de Boe, communiquée par M. Le Verrier.

— Sur la fermentation alcoolique et acétique des fruits, des fleurs et des feuilles de quelques plantes. Note de M. S. de Luca, transmise par M. Pasteur. — De nombreuses expériences déjà faites, et de plusieurs autres en cours d'exécution, il résulte clairement que la matière sucrée des fruits conservés à l'abri du contact de l'air, soit dans le gaz acide carbonique, soit dans l'hydrogène, se transforme lentement en acide carbonique et en alcool sans que, dans la plupart des cas, il y ait production de ferments alcooliques ou acétiques.

— De l'influence des forêts de pins sur la quantité de pluie que reçoit une contrée, sur l'état hygrométrique de l'air et sur l'état du sol. Note de M. L. Fautray, présentée par M. Ch. Sainte-Claire Deville.

— M. Faye présente les livraisons de plusieurs journaux étrangers.

Séance du 4 septembre. — Nouveaux théorèmes relatifs aux couples de segments faisant une longueur constante; par M. Chasles. — Six nouvelles pages de formules de *longueur constante.*

— Recherches sur la disparition de l'ammoniaque contenue dans les eaux (première partie); par M. A. Houzeau. — L'auteur a reconnu que des eaux contenant de l'ammoniaque la perdent assez promptement, même dans des vases parfaitement bouchés, et que la lumière, bien que n'étant pas indispensable au phénomène, active fortement cette disparition. Il n'y a pas que l'ammoniaque contenue naturellement dans l'eau qui se décompose ainsi. — L'ammoniaque ajoutée artificiellement disparaît également.

M. Houzeau est-il bien sûr qu'il n'enfonce pas encore une porte ouverte?

— Représentation des fonctions elliptiques de première espèce à l'aide des biquadratiques gauches; par M. H. Leauté.

— M. Faltet fait une rectification à un de ses précédents Mémoires.

— Résultats obtenus, à l'aide de nouveaux appareils, pour l'extraction des jus de la canne à sucre; par MM. Mignon et Rouart.

— Sur un soulèvement sous-marin observé dans le golfe d'Arta. — Lettre de M. J. de Cigalla.

— Observations de vignes américaines attaquées par le Phylloxera dans les environs de Stuttgart. — Lettre de M. J.-B. Schnetzler à M. Dumas :

« Lausanne, 25 août 1876.

M. Nœrdlinger, professeur à l'Académie de Hohenheim (Wurtemberg), me communique les faits suivants, qui ont peut-être quelque intérêt :

Le 5 et le 6 juillet 1876, on a découvert, dans les environs de Stuttgart, trois centres d'envahissement du Phylloxera : deux dans la villa royale de la Wilhelma, un troisième dans la villa royale de Berg. Les vignes infestées sont toutes d'origine américaine. Elles ont été importées depuis *douze à treize ans*, soit directement d'Amérique, soit de France. Le Phylloxera habite les racines et surtout les radicelles de ces vignes; il produit les mêmes nodosités que sur les vignes d'Europe.

Comme une partie des viticulteurs français voient le salut des vignes françaises dans l'emploi des vignes américaines comme porte-greffes, il n'est pas sans intérêt de citer les cépages américains dont les radicelles sont attaquées par le Phylloxera en Wurtemberg. »

— Observations de la planète (166). Lettre de M. Peters à M. Le Verrier.

— Découverte de la planète (167). Dépêche transmise le 29 août 1876; par M. Joseph Henry, à Washington, présentée par M. Le Verrier.

Cette planète a été découverte par M. Peters, à Clinton. Elle est de douzième grandeur.

— Sur les caractéristiques des systèmes des coniques; par M. Halphen.

— Théorie nouvelle des nombres de Bernouilli et d'Euler; par M. E. Lucas.

— Sur l'invention du briquet pneumatique; par M. G. Govi. — On admet généralement que l'invention du briquet pneumatique remonte à 1802 ou 1803. Le *Giornale dei Letterati*, qui paraissait à Rome vers le milieu du XVIII^e^ siècle, renferme un document d'après lequel il faudra désormais attribuer cette invention à l'abbé Augustin Ruffo, de Vérone, et la faire remonter à l'année 1745, c'est-à-dire plus d'un demi-siècle avant qu'un ouvrier de Saint-Étienne en eût donné l'idée au professeur Mollet, de Lyon, ou que M. Fletcher en eût fait l'expérience devant M. Nicholson. — Suit la citation du journal, dans laquelle, après avoir décrit l'instrument, l'auteur dit : « Cette expérience, répétée plusieurs fois de suite, produisit toujours le même effet, c'est-à-dire qu'après un certain nombre de coups de piston, le bouchon brûlé et fendu fut toujours projeté avec violence, en produisant un grand bruit et de vives étincelles. Il a même été remarqué qu'un morceau d'amadou, attaché à l'extrémité intérieure du bouchon, s'allumait encore plus facilement que le bois. »

— De la dissociation du bicarbonate de soude à la température de 100 degrés; réponse à M. A. Gautier. Note de M. V. Urbain.

— Sur les phénomènes de la digestion chez la blatte américaine; par M. Plateau.

— Recherches sur les végétaux silicifiés d'Autun et de Saint-Étienne. Des calamodendrées et de leurs affinités botaniques probables; par M. B. Renault.

Séance du 11 septembre. — De la trépanation préventive dans les fractures avec déplacement d'esquilles de la table interne ou vitrée du crâne; par M. C. Sedillot.

— Sur les planètes intra-mercurielles; par M. Le Verrier. — Le célèbre astronome, après avoir fait l'histoire de la découverte de M. Lescarbault, et confirmé la réalité de l'observation et du phénomène qu'elle constatait, ajoute prudemment :

« Mais serait-il possible d'admettre sans discussion les assez nombreuses observations collectionnées par M. Rudolf Wolf? C'est ce qu'il nous faut maintenant examiner en recourant aux sources originales. La discussion demande à être faite avec attention, et nous aurons l'honneur de la présenter à l'Académie dans la prochaine séance, en l'accompagnant des conclusions qu'on peut tirer de l'ensemble des observations considérées comme appartenant aux passages d'une ou plusieurs planètes. »

— Sur la trombe récente de Coinces, dans le Loiret; par M. Faye. — Cette trombe, formée des vents de nord-ouest au sud-ouest, venait d'Ozouër-le-Breuil, où elle avait renversé un moulin. Elle atteignit d'abord Villamblain, où elle détruisit dix maisons; un vieillard fut écrasé sous les décombres de sa grange; la foudre vint frapper un moulin qui s'écroula. Continuant sa course furieuse, la trombe arrivait sur Tournoisis, où vingt-cinq maisons furent endommagées. Sur la route, un père de famille, âgé de vingt-huit ans, fut enlevé par la tempête et jeté contre un mur, où il resta aplati et fut achevé par la chute d'une lucarne de grenier. Enfin l'ouragan arrivait plus terrible encore sur Coinces, où quarante-quatre maisons sur quarante-six étaient atteintes. Tous les bâtiments sont gravement endommagés.

Il y a eu quelques accidents : plusieurs femmes ont été terrassées; une a été enlevée à 3 mètres de terre; un vieillard, engagé sous une grange, a pu être dégagé. Le chiffre des pertes dépasse 200,000 francs.

— Procédé pour reconnaître les vins artificiellement colorés; par M. L. Lamattina. — Pour reconnaître les vins colorés artificiellement, le procédé le plus simple consiste à mêler 100 grammes de vin avec 15 grammes de peroxyde de manganèse grossièrement pulvérisé, à agiter le mélange pendant douze ou quinze minutes et à filtrer à travers un double filtre. Si le vin est pur, il passe incolore; si, au contraire, il conserve sa couleur, c'est qu'il a été coloré artificiellement. Lorsqu'on emploie du peroxyde de manganèse pur, mon procédé s'applique à toutes les substances colorantes introduites artificiellement, y compris la fuchsine.

Mais, si le peroxyde de manganèse est ferrugineux, les acides et les sels du vin dissolvent le fer; la fuchsine, s'il y en a, forme une combinaison insoluble qui reste sur le filtre. Le liquide filtré prend alors une couleur légèrement jaunâtre, analogue à la teinte des sels de sesquioxyde de fer. Dans ce cas, on traite le peroxyde de manganèse resté sur le filtre, par

l'alcool, qui dissout la fuchsine, tandis que la matière colorante naturelle du vin est insoluble. Si le liquide alcoolique filtré reste coloré en bleu légèrement violet, on peut supposer la présence de la fuchsine. Si l'on ajoute à ce liquide de l'acide acétique concentré, puis quelques gouttes d'ammoniaque, la couleur de la fuchsine reparaît après quelques instants d'agitation.

— M. C. Husson adresse une réponse aux critiques présentées par M. Ritter, au sujet de son procédé pour reconnaître la présence de la fuchsine dans les vins.

— M. le Secrétaire perpétuel signale plusieurs brochures importantes parmi les pièces imprimées de la Correspondance, entre autres un Mémoire de M. F. Plateau, sur les phénomènes de la digestion et sur la structure de l'appareil digestif chez les myriapodes de Belgique.

— Sur l'orbite de la planète (127). Note de M. H. Renan, présentée par M. Le Verrier.

— Note sur un arc-en-ciel lunaire, observé à la Roche, commune de Saint-Just (Haute-Vienne); par M. Martin de Brettes.

— Observation de l'éclipse partielle de lune, du 3 septembre 1876, faite à l'observatoire de Toulouse; par M. Perrotin, transmise par M. Tisserand.

— Note sur le radiomètre; par M. W. Crookes. Voici une réclamation qui arrive à propos pour refroidir le zèle de tous les expérimentateurs. Nous allons la publier *in extenso*, ayant presque toujours passé sous silence les communications envoyées à l'Académie sur cet instrument :

« Dans le cours de ces trois derniers mois, il a été présenté à l'Académie plusieurs Mémoires relatifs à mon radiomètre, dans lesquels la plupart des expériences citées ne sont que la répétition de celles que j'ai faites, depuis quatre ans, pour élucider la question. La description de mes expériences et les résultats que j'ai obtenus ont été communiqués à la Société royale de Londres; mais, comme la publication des Mémoires lus devant cette Société, dans les *Philosophical Transactions*, n'est faite que douze ou dix-huit mois après leur présentation, et que, par convenance, je ne pouvais les communiquer à d'autres sociétés savantes, mes travaux sur cette question n'ont pas été connus, ce qui a laissé un libre cours à l'imagination des savants qui ont écrit sur cette question. Si ces savants avaient lu mes travaux, ils auraient pu se convaincre non seulement que j'avais entrepris toutes les expériences qu'ils rapportent, mais encore que *je les avais discutées au point de vue des différentes théories qu'ils ont émises*, en faisant pour chacune d'elles la part du pour et du contre.

Mes expériences sur le radiomètre sont presque toutes décrites dans les troisième et quatrième parties de mon Mémoire lu devant la Société Royale, le 10 février 1876. Les première et deuxième parties de ce Mémoire se raportent aux différentes causes supposées du phénomène.

L'expérience de M. Govi, décrite dans les *Comptes-rendus* du 3 juillet 1876, figure dans le Mémoire en question et a été répétée par moi à la soirée de la Société royale, le 5 avril 1876.

D'un autre côté, les radiomètres décrits par MM. Alvergniat et Gaiffe, dans les *Comptes-rendus* du 24 juillet, ne diffèrent en rien de ceux que j'ai fait construire et qui sont tous décrits dans le Mémoire cité plus haut. Il en est de même de l'expérience de M. Ducretet, qui fut répétée par moi à l'occasion de ma Communication à l'Institution royale, faite dans sa séance du 11 février. A la soirée de la Société royale du 5 avril, j'ai montré le radiomètre à *turbine* qui est également décrit dans mon Mémoire du 10 février, ainsi que celui dont parle M. de Fonvielle dans les *Comptes-rendus* du 19 juin.

Les causes de la rotation des ailettes dans le radiomètre ont été différemment interprétées. M. de Fonvielle revient, pour l'expliquer, à la théorie de l'émission. M. Fizeau, dans les *Comptes-rendus* du 29 mai, attribue cette action : 1° à une petite élévation de température (par rapport à la température du milieu ambiant) acquise par les disques sous l'influence de la lumière; 2° à l'inégalité des pouvoirs d'émission et d'absorption des deux surfaces opposées (noire et polie) de chaque disque; 3° à la présence, dans l'appareil, d'une très-petite quantité d'un fluide élastique. M. Govi, dans sa Communication du 19 juin, s'en réfère aux expériences de Fresnel, que j'ai eu soin de rapporter dans mon Mémoire présenté en décembre 1873. Il ajoute, il est vrai, que, si les courants thermiques des gaz raréfiés contenus dans l'appareil ne

suffisent pas pour expliquer les faits observés, on peut en rendre compte encore par les effets de dilatation développés par la chaleur, par les effets de contraction produits par le froid, et par des couches gazeuses que tous les corps retiennent à leur surface, même quand ils sont placés dans un milieu où le vide est absolu. Dans le numéro du 28 juin des *Comptes-rendus*, M. Ledieu base son explication sur une action mécanique de l'éther, qui s'effectuerait perpendiculairement à la direction des rayons de propagation, et non dans cette direction. D'autres enfin attribuent cette action à l'électricité.

Dans mon Mémoire lu devant la Société royale en avril 1875, j'ai discuté toutes ces théories, et, comme je l'ai déjà dit, j'ai décrit les expériences qui en étaient la conséquence. J'ai même montré que, si l'une ou l'autre de ces théories répondait à quelques-uns des phénomènes observés, il n'était pas facile d'en trouver une qui pût satisfaire à *toutes* les conditions du problème.

Relativement à la Communication de M. Hirn dans les *Comptes-rendus* du 26 juin, je dois faire observer que, le 30 mars 1876, j'ai lu un Mémoire sur *les mouvements produits dans l'ampoule de verre d'un radiomètre*, dans lequel je démontre que les frottements produits soit par les pivots du moulinet sur la chappe de verre qui le soutient, soit par les ailettes elles-mêmes contre l'air raréfié restant dans l'appareil, soit par ces deux causes réunies, sont considérables, et le 15 juin dernier, dans un Mémoire lu à la Société royale, je disais que mes dernières expériences me paraissaient tellement concluantes que je ne pouvais mettre en doute que la répulsion résultant de la radiation fût le résultat d'une action calorifique échangée entre la surface du corps en mouvement et les parois du récipient de l'instrument, par l'intermédiaire du gaz raréfié restant à son intérieur. Cette explication est, du reste, conforme aux récentes recherches sur la dernière constitution de la matière et sur la théorie dynamique des gaz. »

— Recherches sur quelques Calamodendrées et sur leurs affinités botaniques probables; par M. B. Renault.

— Sur un bloc de meulière, recueilli dans le sable éruptif des environs de Beynes; par M. Stan. Meunier.

— Sur la netteté avec laquelle on peut apercevoir le fond de la mer, d'un aérostat situé à une grande hauteur. Extrait d'une lettre de M. A. Moret.

— M. Chasles présente, comme toujours, les livraisons du *Bulletin* du prince B. Boncompagni, et en détaille le contenu.

— M. Decaisne présente avec de grands éloges le premier fascicule des *Notes algologiques*, ou *Recueil d'observations sur les algues*; par MM. C. Thuret et Bornet.

UN PROCÈS AU SUJET DU NOIR D'ANILINE EN AMÉRIQUE

L'*American Chemist* de juillet dernier nous apporte le compte-rendu d'un intéressant procès auquel a donné lieu aux États-Unis l'impression des calicots en noir d'aniline.

Malgré les progrès accomplis dans ces dernières années dans l'impression du noir d'aniline, c'est le procédé même de Lightfoot qui est en question.

On sait que ce procédé a été breveté en 1863. Il consiste à traiter, sur le tissu même, un sel d'aniline par un agent oxydant, en présence d'un sel de cuivre. Pour cela, on imprime le calicot avec un mélange, dûment épaissi, d'aniline, d'acide chlorhydrique, de sel ammoniac, de chlorate de potasse et de nitrate ou chlorure de cuivre. La couleur est ensuite développée par une exposition à la chambre d'oxydation.

Le procédé Lightfoot fut acheté pour une somme très-forte par M. J.-J. Muller Pack, de Bâle, et c'est ce dernier qui vient d'attaquer comme contrefacteur une maison de Lowell (Massachussetts), la *Merrimack Manufacturing Company*. M. J. Muller intentait aux directeurs de cette compagnie une action tendant à leur défendre la production et la vente de tissus teints ou imprimés en noir d'aniline. La plainte en contrefaçon a été déposée en février 1872, et

c'est seulement au mois d'avril dernier que l'arrêt a été rendu. Les débats ont donc duré quatre ans.

Les défendeurs repoussaient l'accusation en alléguant qu'ils produisaient bien le noir d'aniline au moyen d'une composition analogue à celle de Lightfoot, *mais sans sel de cuivre*, et que, dans ce cas, le brevet de Lightfoot était couvert par un brevet de MM. Calvert, Lowe et Cliff, pris en 1860.

Le procédé de MM. Calvert, Lowe et Cliff consiste en effet à imprimer, sur un calicot préparé au chlorate de potasse, un chlorhydrate acide d'aniline; on obtient ainsi une couleur verte, l'émiraldine, qui, très-foncée, donne du noir. D'après leurs allégations, les défendeurs auraient simplement modifié ce procédé; au lieu de préparer le tissu au chlorate, ils imprimaient un mélange épaissi de chlorate et de chlorhydrate d'aniline; ce sont là, en principe, les mêmes ingrédients que ceux employés par Lightfoot, *à l'exception du sel de cuivre*. Le point capital de la question était donc de savoir si réellement ils ne se servaient pas de sel de cuivre.

Or, de nombreuses analyses exécutées par des experts ont démontré que tous les tissus teints en noir d'aniline par la *Merrimack Company* contenaient du cuivre, ainsi que les *compositions* employées dans la fabrique pour l'impression des calicots. Au contraire, les matières premières qui servaient à préparer ces compositions étaient exemptes de toute trace de métal. La présence du cuivre dans les tissus teints ne pouvait donc provenir que des vases employés à la préparation des mélanges, et les experts ne tardèrent pas à se convaincre qu'il en était ainsi en assistant à cette préparation. Voici ce que dit l'un d'eux à ce sujet : « Le chlorate d'aniline était puisé, ainsi que le chlorhydrate d'aniline, au moyen de cuillers en cuivre qui présentaient des traces bien apparentes de corrosion; le vase où l'on mélangeait ces deux corps, à chaud, avec l'amidon, était également en cuivre et présentait à l'action des acides une large surface; l'agitateur était lui-même en cuivre, et c'est au moyen de cuillers en cuivre que le mélange était transféré à la machine à imprimer. Dans cette dernière même, l'auge contenant la composition et le rouleau à imprimer étaient tous deux en cuivre. » S'ils l'avaient pu, les ouvriers manipulateurs auraient aussi été en cuivre.

Avec un pareil mode opératoire, la composition employée dissolvait assez de cuivre pour se trouver dans les mêmes conditions que celle de Lightfoot et donner des noirs de même qualité. En éliminant l'emploi des vases de cuivre dans la préparation des mélanges et imprimant avec des auges et des rouleaux en bois, les experts ne purent obtenir de bons noirs sans l'emploi du cuivre.

Les défendeurs prétendirent cependant pouvoir obtenir des noirs sans cuivre, en effectuant l'oxydation à une température plus élevée que l'on n'a l'habitude de le faire. C'est alors que l'on dut se demander si cette température élevée, en présence des acides de la composition, n'altérait pas la fibre textile, et déterminer la résistance du tissu après qu'il a été soumis aux divers procédés de développement de la couleur. Il fut démontré que le procédé Lightfoot, ainsi que celui de la *Merrimack, Company* avec emploi de vases de cuivre et oxydation ordinaire, n'altère pas sensiblement la résistance de la fibre, tandis que le procédé sans vases de cuivre, avec oxydation à une température élevée, diminue cette résistance de 26 à 47 pour 100.

C'était donc bien le cuivre provenant des appareils qui permettait aux défendeurs de produire des noirs d'aniline *susceptibles d'être livrés au commerce*, et le tribunal a décidé que dans ce cas le procédé employé par la *Merrimack Company* devenait identique avec celui de Lightfoot; que la façon tout accidentelle dont le cuivre était introduit dans les compositions n'empêchait pas qu'il n'y eût usurpation de brevet et que, d'autre part, le brevet Lightfoot n'était pas réduit à néant par l'emploi antérieur de noir d'aniline, comme *couleur d'application*.

En conséquence, gain de cause a été donné à M. J.-J. Muller Pack, et la supercherie des contrefacteurs américains aura à s'exercer ailleurs pour cette fois.

Brevet Grawitz sur le noir d'aniline.

M. Grawitz, notre abonné, nous prie de faire savoir aux industriels que, par son brevet en

date du 30 septembre 1874 et les certificats d'addition s'y rattachant, il s'est réservé la production sans aérage du NOIR D'ANILINE par la formation des sels doubles d'aniline à acides métalliques peroxydés par les chlorates ou les chromates de quelque manière que ces réactions soient mises en œuvre, et que nul ne peut employer ses procédés sans avoir traité avec lui de leur exploitation. Les contrefacteurs seront poursuivis conformément à la loi.

LE SOUFRE DANS LE GAZ D'ÉCLAIRAGE

Par M. A. VÉRIGO.

J'ai déterminé la quantité de soufre dans le gaz d'éclairage d'Odessa, tel qu'il est livré après la purification à la consommation. J'ai trouvé que 100 pieds cubes anglais de ce gaz renfermaient, au mois de novembre, 2 grammes, 1gr.81, 1gr.9, 1gr.9, 2gr.01 de soufre; au mois de décembre, 2gr.2 de soufre.

Avec ce gaz, renfermant environ 2 grammes de soufre sur 100 pieds cubes anglais, j'ai fait les expériences suivantes :

I. — Dans une chambre de 10,000 pieds cubes de capacité, et dont l'air a été complétement renouvelé avant l'expérience, on a placé, à diverses hauteurs, des papiers trempés du réactif pour l'acide sulfureux (amidon et iodate de potasse), et l'on a allumé dix becs de gaz. Après dix minutes, les réactifs de niveau supérieur ont montré très-nettement la présence de l'acide sulfureux. Après quinze minutes, la présence de cet acide se manifesta à un niveau intermédiaire, et, après trente minutes, des réactifs disposés presque au plancher ont attesté l'acide sulfureux dans la couche la plus inférieure. De cette manière, environ 40 papiers réactifs incolores au début de l'expérience se sont colorés d'un bleu très-intense, et dans chacun de ces papiers on a pu facilement démontrer la présence de l'acide sulfurique. J'ai remarqué que l'acide sulfureux est très-inégalement répandu dans l'air de la chambre. En s'élevant avec les autres produits chauds de la combustion, il se trouve dans les couches supérieures en quantité plus grande; mais on remarque, dans les couches du milieu et dans les couches inférieures, des accumulations accidentelles considérables. A des couches pauvres en acide sulfureux succèdent des couches qui en sont très-riches. En quelques points, les proportions d'acide sulfureux sont assez grandes pour que l'on puisse sentir l'odeur piquante de cet acide.

II. — Un paquet de fil de coton, du poids d'environ 450 grammes, lavé à l'eau distillée pour constater qu'il ne contient pas la moindre trace d'acide sulfurique, puis séché, mais incomplétement, a été suspendu dans la même chambre. On a allumé dix becs de gaz, et, après deux ou trois heures, l'expérience était terminée. Les fils, alors complétement secs, ont été lavés à l'eau distillée. Cette eau de lavage avait une réaction fortement acide, persistant après l'ébullition; elle renfermait des quantités insignifiantes d'acide sulfureux, et son acidité dépendait de la présence d'acide sulfurique. En déterminant, dans quelques expériences, les quantités de ce dernier acide, je les ai trouvées variables entre 0gr.05 et 0gr.1. Cette expérience prouve que l'acide sulfureux, produit de la combustion du gaz, peut, dans des circonstances semblables à celle de l'expérience, s'oxyder très-facilement et se fixer à l'état d'acide sulfurique sur des objets environnants. Je crois que les circonstances décrites se retrouvent facilement dans un magasin d'étoffes, d'habits, etc. Les objets exposés dans ces magasins possèdent, au moins en hiver, l'état d'humidité convenable. On a donc toutes les conditions pour que la quantité d'acide sulfurique, une fois déposée sur un objet, aille en augmentant : cet acide ne tardera pas à produire son action destructive qui, au premier abord, n'est accusée par aucun phénomène visible. La réaction acide qui s'est communiquée à l'eau de lavage, et qui ne disparaît pas à l'ébullition, prouve que la quantité d'ammoniaque atmosphérique n'était pas suffisante pour saturer tout l'acide sulfurique formé.

J'ai été conduit ainsi à penser qu'on devrait pouvoir trouver les traces de l'action destruc-

tive de l'acide sulfurique sur les différents objets exposés dans les magasins éclairés par le gaz : ces traces sont nombreuses à Odessa; je me contenterai de citer un exemple :

Je conserve encore une partie métallique d'une lampe, ayant la forme d'une assez grosse boule, qui avait été exposée dans un magasin bien éclairé par le gaz, à Odessa. Cette boule a bientôt perdu son éclat et est devenue verdâtre. En l'examinant, j'ai trouvé que sa surface était corrodée et couverte d'une substance verdâtre. En lavant la boule à l'eau distillée, j'ai obtenu une solution incolore, troublée par la présence d'une substance verte en suspension. La solution avait une réaction acide, contenait de l'acide sulfurique et donnait à l'évaporation des cristaux de sulfate de zinc, reconnus par diverses réactions. L'analyse montra que l'alliage métallique formant la boule contenait du cuivre et du zinc. Il est facile maintenant de comprendre l'altération prompte de cet alliage, dans l'atmosphère chargée des produits de combustion d'un gaz contenat 2 grammes de soufre sur 100 pieds cubes anglais.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Études sur les fibres végétales textiles; par M. VÉTILLART, sénateur. — 1 vol. grand in-8°, de 280 pages, avec 9 planches coloriées. — Prix : 15 francs. — Chez FIRMIN-DIDOT et COMP., rue Jacob, 56.

Depuis longtemps on cherchait un moyen de reconnaître et de distinguer les uns des autres les divers filaments végétaux que l'industrie emploie aujourd'hui pour confectionner les cordages, les fils et les tissus. L'emploi du microscope avait permis déjà de distinguer le coton, M. Vincent, par un procédé chimique de son invention, était parvenu à déceler la présence du jute, du phormium et de quelques autres fibres étrangères qu'il est important de pouvoir reconnaître. Mais personne jusqu'ici n'avait pu indiquer un procédé général permettant de distinguer l'un de l'autre tous les filaments qui se trouvent dans le commerce. Ce désidératum a été indiqué par l'auteur de ces études, qui est parvenu, à l'aide d'une même opération et d'un même réactif, à reconnaître tous les filaments d'origine végétale que l'on rencontre sur les marchés d'Europe.

Dire que ce procédé d'analyse a reçu l'approbation de l'Académie des sciences, sur un rapport favorable de MM. Chevreul, Decaisne et Dupuy de Lôme, c'est donner toute certitude que les recherches de l'auteur, soumises à cette épreuve, ont été reconnues parfaitement exactes.

L'auteur décrit très-minutieusement les préparations à faire subir aux filaments avant de les soumettre à l'observation. Là, en effet, est le point important, le seul qui puisse présenter quelques difficultés à l'observateur. En suivant exactement les indications données, on arrive à se familiariser promptement avec toutes ces petites opérations qui n'exigent que de la patience et de l'habitude. Ce résultat une fois obtenu, l'observation des préparations ne présente plus aucune difficulté pour celui qui n'est pas tout à fait étranger à l'usage du microscope; les dessins coloriés qui se trouvent à la fin de l'ouvrage facilitent beaucoup cette tâche.

L'auteur ne s'est pas borné à indiquer les moyens de reconnaître les fibres; il en décrit un certain nombre, et, en appelant l'attention sur tous les caractères que l'observation au microscope fait ressortir, il montre les avantages et les défauts que les différentes fibres étudiées peuvent présenter et les usages auxquels elles paraissent pouvoir être employées avec le plus d'avantage. Il donne aussi quelques notions sur celles dont l'origine est peu connue du public, ce qui présente un intérêt réel, car on chercherait en vain ces enseignements dans les ouvrages publiés en France.

Cet ouvrage présente donc une utilité incontestable pour les industries textiles aussi bien que pour la papeterie, qui se trouve obligée aujourd'hui de sortir de ses anciens errements, et que la nécessité conduit à combler par l'emploi de fibres neuves le déficit que l'insuffisance des chiffons produit annuellement dans cette industrie. Les personnes que cette importante question peut intéresser trouveront dans ce livre des indications très-utiles.

L'auteur fait remarquer avec raison que la pratique des opérations qu'il décrit, tout en intéressant l'étudiant, lui donnera l'habitude des recherches exactes et de l'emploi du microscope qui est appelé à rendre de grands services aux sciences aussi bien qu'à l'industrie. On sait, en effet, quelle impulsion cet instrument a donnée, dans ces dernières années, à la solution de certaines questions qui occupent le public aussi bien que le monde savant. Lorsque l'usage du microscope se sera généralisé, de nouvelles découvertes ne tarderont pas à venir s'ajouter à celles dues à ce merveilleux instrument.

Les planches qui se trouvent à la fin de l'ouvrage ont été dessinées à la chambre claire, par l'auteur, sur les préparations mêmes. Les six premières planches représentent des coupes faites sur l'écorce de diverses dicotylédonées et sur les feuilles de quelques monocotylédonées. Elles ont pour but de montrer comment les fibres textiles sont réparties dans ces différents organes des plantes. Les coupes des fibres sont seules coloriées, de sorte qu'elles attirent immédiatement l'attention, et qu'il ne peut y avoir ni embarras ni tâtonnements pour les reconnaître. Dans les trois dernières planches, ces mêmes fibres, ou du moins les plus importantes d'entre elles, sont représentées à une plus grande échelle, en coupe et dans la longueur; elles permettent de constater les caractères au moyen desquels on peut les distinguer les unes des autres.

Ce livre contient des moyens tout à fait nouveaux de reconnaître et de distinguer les diverses fibres végétales que l'industrie utilise aujourd'hui; les caractères de ces fibres, que l'auteur fait ressortir pour la première fois, permettent maintenant d'en apprécier la valeur. L'étude de ce travail offrira le plus grand intérêt aux industriels et aux savants qui s'occupent des fibres, dont l'auteur a fait une monographie qui remplit une véritable lacune.

Histoire des plantes; par M. H. Baillon, professeur d'histoire naturelle à la Faculté de médecine de Paris, etc.

EN VENTE :

Renonculacées (114 fig.)	6 »	Anonacées (86 fig.)	6 »
Dilléniacées (50 fig.)	3 »	Monimiacées (64 fig.)	3 »
Magnoliacées (55 fig.)	3 »	Rosacées (153 fig.)	6 »

Ces six monographies forment le tome I[er] de l'ouvrage, et se vendent, brochées en un volume ..... 25 fr.

Connaracées et légumineuses mimosées (37 fig.)	4 »	Protéacées (30 fig.)	2 50
Légumineuses cœsalpinées (100 fig.)	6 »	Lauracées, Élœagnacées et Myristicacées (66 figures)	4 5
Légumineuses papillionacées (61 fig.)	10 »		

Ces cinq monographies forment le tome II de l'ouvrage, et se vendent, brochées en un volume ..... 25 fr.

Ménispermacées et Berbéridacées (73 fig.)	4 »	Résédacées, Crassulacées et Saxifragacées (144 fig.)	10 »
Nymphæacées (34 fig.)	2 »	Pipéracées et Urticacées (55 fig.)	3 »
Papavéracées et Capparidacées (84 fig.)	4 »		
Crucifères (120 fig.)	8 »		

Ces six monographies forment le tome III de l'ouvrage, et se vendent, brochées en un volume ..... 25 fr.

Nyctaginacées, Phytolaccacées, Malvacées, Tilliacées, Diptérocarpacées, Clænacées, Ternstræmiacées Bixacées, Cistacées, Violacées, Ochnacées, Rotacées.

Ces douze monographies, avec 515 figures dans le texte, forment le tome IV de l'ouvrage et se vendent, brochées en un volume ..... 25 fr.

Géraniacées, Linacées, Trémandracées, Polygalacées, Vochysiacées, Euphorbiacées, Térébinthacées, Sapindacées, Malpigiacées, Méliacées.

Ces dix monographies, avec 431 figures dans le texte, forment le tome V de l'ouvrage et se vendent, brochées en un volume ..... 25 fr.

D'autres monagraphies sont sous presse et paraîtront successivement.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

68909 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

419e Livraison. NOVEMBRE Année 1876

AVIS

Nous prions nos Abonnés de l'étranger de vouloir bien faire renouveler leur abonnement pour 1877, le numéro de janvier 1877 devant paraître exactement au commencement de l'année.

SOMMAIRE

Pages.

Brevets pris en France, en 1875, sur les arts chimiques et autres s'y rattachant (SUITE *du numéro d'octobre* 1875)..... 1091

Les derniers progrès de l'industrie chimique (suite des *Rapports d'Hofmann*)..... 1108

Les composés du silicium, par le docteur Rud. Bidermann..... 1108

Revue des méthodes d'analyse des produits industriels; par M. Gabriel Pouchet..... 1130

Dosage du tannin..... 1130

Comptes-rendus des travaux étrangers; par M. E. Noelting..... 1140

Sur l'acide rosolique; par MM. C. Graham et Caro. — Contribution à la connaissance de la rosaniline; par MM. Émile et Otto Fischer..... 1140

Boussole à aimants circulaires de M. Duchemin. *Nouveaux Rapports*.. 1150

Académie des sciences..... 1152

SÉANCE DU 18 SEPTEMBRE. — Passages d'une planète intramercurielle devant le disque du soleil; par M. Le Verrier. — Éclairage à l'aide de produits extraits des arbres résineux; par M. A. Guillemare. — Sur un mode de traitement des vignes phylloxérées, par la chaux; par M. Th. Pignède. — Instruments employés par les nègres au Congo, pour attraper les serpents. — Sur la capture des serpents à sonnettes et sur la prétendue association de ces serpents avec une petite chouette et une petite marmotte; par M. A. Trécul. — Sur les propriétés physiques du gallium; par M. Le Coq de Boisbaudran. — Expériences et observations sur les roches

Pages.

vitreuses; par M. Stanislas Meunier. — De l'emploi du gaz acide carbonique pour la conservation de certaines eaux minérales naturelles à base de crénate de fer; par M. Émile Duchemin, etc., etc. 1152

Séance du 25 septembre. — Les planètes intramercurielles; par M. Le Verrier (suite). — M. le général Favé. — Les schistes carburés des Côtes-du-Nord; par M. J.-T. Héna. — Sur la destruction du phylloxera par la culture intercalaire du maïs rouge; par M. Gachez. — M. Germain. — M. Fouret. — Sur l'extraction du gallium; par M. Le Coq de Boisbaudran, etc., etc. 1155

Séance du 2 octobre. — Les planètes intramercurielles (suite). — Même sujet; par M. J. Janssen. — Sur l'application industrielle de la chaleur solaire; par M. Mouchot. — Sur la reproduction du phylloxera; par M. Lichtenstein. — Sur la théorie des taches solaires; par M. Gazan, etc., etc. 1156

Séance du 9 octobre. — Sur l'absorption de l'azote libre par les principes immédiats des végétaux, sous l'influence de l'électricité; par M. Berthelot. — Sur l'affinité capillaire; par M. E. Chevreul. — De l'action que l'acide borique et les borates exercent sur les végétaux; par M. Eugène Péligot. — Sur l'action réciproque de l'acide oxalique et des alcools monoatomiques; par MM. A. Cahours et E. Demarcay. — Sur l'anguillule stercorale; par M. Bavory. — De l'écoulement du sang par des tubes de petit calibre; par M. Haro. — Nouvelle Note de M. Alliès sur l'emploi du sulfure de carbone. — Le *Manuel du magnanier* de M. L. Roman. — Sur les limites entre lesquelles peut se produire l'explosion du grisou et sur de nouvelles propriétés du palladium; par M. J. Coquillion. — La formule des seiches, par M. Forel, etc. 1156

Séance du 16 octobre. — Annonce de la mort de M. Charles-Sainte-Claire Deville. — Les planètes intramercurielles. — Exploration de toute la côte qui forme le golfe des deux Syrtes; par M. Mouchez. — Études d'analyses comparatives sur diverses variétés de cépages américains, résistants et non résistants; par M. Boutin aîné. — Sur un sulfo-antimoniure de plomb, trouvé à Arnsberg; par M. Pisani. — M. Dumas présente un ouvrage posthume de M. Buignet : *Manipulations de physique*, etc,, etc. 1160

Les planètes intramercurielles; par M. R. Radau. 1163

Question des houilles. Mission de M. de Ruolz en France et en Angleterre. 1167

Recherche de l'alcool vinique dans les mélanges et notamment en présence de l'esprit de bois; par MM. Alf. Riche et Ch. Bardy..... 1172

Le cerveau et ses fonctions. Analyse critique de l'ouvrage de M. J. Luys; par M. H. Stupuy. 1174

La question des vidanges au Conseil munipal de Paris. 1190

Sur la préparation du thallium; par M. le docteur R. Nietski..... 1196

Matières colorantes de l'urine; par M. Hoppe Seyler..... 1198

Correspondance 1198

Réclamation de M. Alland contre les brevets de M. Grawits sur le noir d'aniline. — Rectifications de M. Persoz à des citations de M. Théodore Château..... 1198

BREVETS D'INVENTION PRIS EN FRANCE EN 1875

Représentants des brevetés

DONT L'ADRESSE, SE RÉPÉTANT SOUVENT, N'EST PAS INDIQUÉE AVEC LE BREVET ET SE TROUVE SEULEMENT ICI.

Albert, rue des Templiers, 25, à Marseille.
Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45.
Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg 23.
Autier, rue du Bac, 40.
Bardin, rue des Amandiers, 11.
Barrault, boulevard Saint-Martin, 17.
Blétry frères, rue des Filles-du-Calvaire, 6.
Bonneville, rue de la Chaussée-d'Antin, 18.
Cahen (Albert), boulevard Saint-Denis, 1.
Casalonga, rue des Halles, 19.
Daburon, rue Lafayette, 83 *bis*.
Desnos, boulevard Saint-Martin, 13.
Dufrène, rue de la Fidélité, 10.
Dumas, boulevard Beaumarchais, 95.
Faugé, rue Malher, 20.
Feuillat, rue Ferrandière, 14, à Lyon.
Fontenelle, rue Basse-du-Rempart, 52.
Guy, rue du Faubourg-Saint-Martin, 6.
Hébré, boulevard Sébastopol, 82.
Leblanc et Pagès, rue Saint-Apolline, 2.
Lecanu, rue Gaillon, 13.
Lepinette, rue de Sèze, 42, à Lyon.
Meslin et Boffard, rue Vivienne, 26.
Peuchot, rue de Crussol, 26.
Sautter, rue de l'Oratoire, 6.
Sinoquet aîné, rue Malhouet, à Rouen.
Thirion, boulevard Beaumarchais, 95.
Weil, rue des Petites-Écuries, 13.
Winck, boulevard Saint-Martin, 17.

A

Acide carbonique. Perfectionnements dans sa production par les fours à chaux. Possoz, rue du Dôme, 9, à Pais. Brevet n° 107846, du 27 avril.

Acide phosphorique. Moyen d'extraction. Knab, avenue de Paris, 202, à Saint-Denis (Seine). B. 108028, du 30 mai.

Acide sulfurique. Mode de traitement des résidus de diverses fabrications, notamment de l'épuration des pétroles et essences pour le désinfecter et le rendre propre à divers usages. Société anonyme des produits chimiques agricoles, représentée par Armengaud jeune. B. 109861, du 5 octobre.

Acide sulfurique. Procédé de concentration par l'emploi d'un vase de platine à plusieurs compartiments. Desmoutis, Quennessen et Lebrun, rue Montmartre, 56, à Paris. B. 106965, du 26 février.

Acide sulfurique. Procédé de fabrication. Vogt, représenté par Armengaud aîné. B. 109136, du 7 août.

Acides sulfoconjugués. Procédé de préparation. Ch. Girard, représenté par Armengaud aîné. B. 110108, du 30 octobre.

Acier. Perfectionnements dans la fabrication des lingots d'acier, etc. Scott, représenté par Armengaud aîné. B. 109496, du 6 septembre.

Acier. Perfectionnements dans la production et la fabrication du fer, de l'acier et autres métaux. Lyttle, représenté par Armengaud jeune. B. 107276, du 15 mars.

Acier. Sa fabrication. Eyguem, représenté par Desnos. B. 106472, du 19 janvier. Addition du 19 février.

Acier et fer fondu. Perfectionnements dans la fabrication. Compagnie anonyme des forges de Châtillon et Commentry, représentée par Duplan, rue de Cléry, 4, à Paris. B. 110536, du 2 décembre.

Acier, fonte et fer. Procédé de fabrication directe au four à réverbère. Sudre, rue Roy, 8, à Paris. B. 106624, du 27 janvier. Addition du 18 décembre.

Acier et métaux fondus. Perfectionnements dans la fabrication. Ponsard, représenté par Thirion. B. 110780, du 20 décembre.

Acier puddlé et acier fondu. Perfectionnements. Gallet, représenté par Muzard, rue Maubeuge, 17. B. 108188, du 28 mai. Addition du 7 septembre.

Aciération du fer. De Douhet (comte), rue St-Dominique-st-Germain, 40. B. 110470, du 26 novembre.

Agglomérés de houille, cokes et charbons divers. Perfectionnements dans la fabrication. Paliopy, à Carcassonne (Aude). B. 107579, du 12 mai.

Albâtre. Coloration et décoloration, afin d'en obtenir des produits dits *marbres de Nigritie*. Cailin, représenté par Desnos. B. 109873, du 9 octobre.

Alcool. Instruments de précision propres à reconnaître la richesse alcoolique des liquides non sucrés. Penart, route de Flandre, 153, à Aubervilliers (Seine). B. 106484, du 18 janvier.

Alcoolographe. Table de corrections pour le pesage des alcools. Crosté, rue Sainte-Catherine, 5, à Bordeaux (Gironde). B. 109479, du 13 septembre.

Alcools. Amélioration des alcools de betteraves et de mélasses. Flacon, rue de l'Intendance, 33, à Valenciennes (Nord). B. 109811, du 16 octobre.

Alcools. Appareil d'aération des flegmes pour l'élimination des mauvais goûts dans la fabrication des alcools. Billet, représenté par Armengaud jeune. B. 107919, du 4 mai.

Alcools. Perfectionnements aux appareils et procédés de distillation, épuration et rectification des alcools. Savalle, avenue Uhrich, 64, à Paris. B. 106820, du 13 février. Additions des 14 juillet et 8 novembre.

Alcools. Procédés d'amélioration des alcools, phlegmes, tafias et autres spiritueux. Boussan, quai de Grenelle, 13, à Paris. B. 108405, du 12 juin.

Alcools. Procédé d'élimination des essences légères dans la rectification des alcools. Michel (le baron), représenté par Armengaud jeune. B. 108199, du 26 mai.

Alcools. Traitement des alcools bruts pour les épurer et système d'appareils employés à cet effet. Garnot et Lecocq, représentés par Desnos. B. 107436, du 27 mars.

Alcools et eaux-de-vie. Procédé de raffinage. Daniel, rue de Crosne, 69, à Rouen (S.-I). B. 109146, du 11 septembre. — Addition du 11 décembre.

Alcoomètre pour les mélanges. Bourdon, à Olivet (Loiret). B. 110662, du 11 septembre. Additions des 18 octobre et 28 décembre.

Alliages d'étain obtenus brillants, évitant les façons du poli et du bruni. Dehors, représenté par Desnos. B. 106567, du 26 janvier.

Alliage métallique imitant l'or, n'ayant pas besoin d'être doré et ne s'oxydant pas à l'air. Regnault, rue de la Madeleine, 22, à Besançon (Doubs). B. 106452, du 29 janvier.

Alliage métallique ou métal blanc inoxydable, sans argenture. Composition et fabrication en grenailles, lingot, planches laminées, fils, etc. Le Marquand, représenté par Desnos. B. 106716, du 5 février. — Addition du 24 février.

Allumage instantané de bougies. Giroud, représenté par Armengaud jeune. B. 107601, du 10 avril.

Allumettes soufrées dites *allumettes de chaumières*. Costa, représenté par Lepinette et Rabilloud. B. 109175, du 10 août.

Almanachs ou calendriers électriques. Trouvé, représenté par Desnos. B. 109170, du 10 août.

Alolithe. Produit destiné à l'alimentation des animaux. T. Tayaut et Schüler, à Belfort. B. 110754, du 28 décembre.

Alun à base de soude. Sa fabrication. Bergeron, représenté par Meslin et Boffard. B. 107654, du 19 avril. Addition du 26 avril.

Alun potassique. Procédé de traitement des roches, genre alunite, pour en obtenir l'alun potassique correspondant à l'alumine et au sulfate qu'elles contiennent. Société financière de Paris, représentée par Vinck. B. 108175, du 24 mai.

Amendements et engrais. Emploi de la méduse (polype). Cabieu, rue Cujas, 20, à Paris. B. 107495, du 1er avril.

Amidon. Perfectionnements dans la fabrication des substances farineuses pour sa fabrication et celle des liqueurs fermentées et distillées. Adamson, représenté par Armengaud aîné. B. 106658, du 4 février.

Ammoniaque. Appareil à traiter les liquides ammoniacaux. Kuentz, avenue de la Tour-d'Auvergne, à Rennes (Ille-et-Vilaine). B. 108595, du 6 juillet.

Ammoniaque. Mode d'utilisation mécanique du gaz ammoniacal. Foucault, représenté par Armengaud jeune. B. 109417, du 31 août.

Ammoniaque. Perfectionnements dans les moyens d'obtenir les sels ammoniacaux. Paterson et Brothers, représentés par Desnos. B. 110318, du 12 novembre.

Ammoniaque. Procédé de la fabrication artificielle avec l'azote de l'air. Solvay, représenté par Vinck. B. 107454, du 27 mars.

Ammoniaque. Procédé de fabrication au moyen de l'azote de l'air et de l'hydrogène de l'eau. Gillard, représenté par Armengaud aîné. B. 110040, du 23 octobre.

Ammoniaque. Procédé de traitement des produits ammoniacaux de distillation par les alcalis. Gerlach, représenté par Thirion. B. 108454, du 15 juin.

Ammoniaque. Traitement par cet alcali des intestins et particulièrement des boyaux d'animaux destinés à la fabrication des cordes harmoniques. Thibouville, rue Réaumur, 68 et 70. B. 109530, du 7 septembre.

Ammoniaque. Sa production par la synthèse de ses éléments. Maxwell-Lyte, représenté par Desnos. B. 106844, du 15 février. Addition du 18 février.

Ammoniaque et sels ammoniacaux. Appareil servant à leur préparation. Beroujon, chez Chardenet, rue Saint-Pierre, 31, à Lyon (Rhône). B. 110726, du 27 décembre.

Ammonior. Procédé de traitement chimique du laiton par l'ammoniaque, le transformant en un autre métal dit *ammonior*. Grégoire, représenté par Chaumonot, rue de la Butte-Chaumont, 31, à Paris, B. 110771, du 23 décembre.

Anthracène. Procédé d'oxydation et amélioration de la matière colorante qu'on en tire. Heinzerling et Macgowan, représentés par Thirion. B. 110177, du 2 novembre.

Anthracène et autres carbures d'hydrogène solides. Fabrication simultanée de cokes spéciaux et d'huiles riches en anthracène. Archereau, représenté par Desnos. B. 107916, du 3 mai.

Anthracène ou alizarine. Fabrication d'une série de couleurs en dérivant. Grawits, rue Marouville, 14 à Saint-Maur-les-Fossés (Seine). B. 109423, du 1er septembre. Additions des 27 octobre et 29 novembre.

Antipyrale. Composé destructif de tous les pucerons extérieurs de la vigne. Pendriez, à Nissan (Hérault). B. 110682, du 15 décembre.

Appareil à injecter les bois. Hatzfeld et Comp., à Nancy (Meurthe-et-Moselle). B. 106713, du 26 février.

Appareil dit *photophlogomètre* destiné à indiquer le pouvoir éclairant d'une flamme à gaz d'après la mesure de sa hauteur. Bablon, avenue Parmentier, 130, à Paris. B. 107980, du 8 mai.

Appareil galvanique. Leiter, représenté par Armengaud aîné. B. 106645, du 30 janvier.

Appareil servant à évaluer la richesse des betteraves Violette, représenté par Sée, boulevard de la Liberté, 121, à Lille (Nord). B. 110031, du 29 novembre.

Appareils destinés à la fabrication des carbonates de soude et de potasse et à d'autres emplois. Siemens, représenté par Armengaud aîné. B. 107284, du 16 mars.

Appareils électriques destinés à produire la lumière fixe et permanente, etc. Kosloff, représenté par Leblanc et Pagès. B. 106740, du 8 février. Addition du 4 mars.

Appareils électro-magnétiques. Perfectionnements. Paine et Nelson, représentés par Barraut. B. 110552, du 1er décembre.

Appareils électro-magnétiques et leurs applications. Erard, représenté par Desnos. B. 106372, du 7 janvier.

Appareils magnéto-électriques de poche. Loiseau fils, rue Richelieu, 29. B. 109157, du 11 août.

Apprêt sur toutes étoffes. Heyman aîné, représenté par Wahl, rue des Deux-Portes, 1, à Paris. B. 110605, du 8 décembre.

Apprêtage des tissus de tous genres. Garnier, représenté par Thirion. B. 107435, du 27 mars.

Apprêtage et teinture des tissus. Emploi d'une nouvelle matière. Gantillon et Comp., représentés par Armengaud jeune. B. 108591, du 30 juin.

Apprêts des étoffes. Nouveau produit. Blieck frères, représentes par Armengaud aîné. B. 109966, du 20 octobre.

Apprêts et impressions des fleurs, feuillages, fruits artificiels, etc. Perfectionnements. Roquencourt, représenté par Armengaud jeune. B. 108,474, du 17 juin.

B

Balance de précision. Sartorius, représenté par Desnos. B. 106388, du 8 janvier.

Balance liquométrique destinée à faire connaître le degré d'alcool des liqueurs. Colas-Ouvray, représenté par Petit, faubourg de Vienne, avenue Saint-Ger-

main, 10, à Blois (Loir-et-Cher). B. 110665, du 17 décembre.

Bassine rotative, dite *bassine universelle*, pour la fabrication des pilules, dragées. beurre, etc. Rangod, représenté par Desnos. B. 108472, du 16 juin.

Batterie électrique. Chutaux, représenté par Bonneville. B. 109675, du 24 septembre. Addition du 2 octobre.

Batteries galvaniques. Perfectionnements. Paine et Nelson, représentés par Barrault. B. 110551, du 1er décembre.

Bauxite calcinée et ses emplois. Fabrication. Belanges, rue de Bourgogne, 40, à Paris. B. 106924, du 25 février.

Benzine. Procédé de fabrication. Bresson, place Vendôme, 16, à Paris. B. 108214, du 29 mai.

Beurre factice. Perfectionnements dans sa fabrication. Destein, représenté par Bonneville. B. 106392, du 7 janvier.

Beurre. Couleur dite *jaune d'or* pour colorer les beurres, les fromages, les graisses et les suifs. Cazaban, rue Saint-Denis, 59. B. 106534, du 25 janvier.

Blanc-ciment, destiné à remplacer la céruse. Henry, représenté par Varnier, rue Vavin, 7, à Paris. B. 109514, du 8 septembre.

Blanc de fard. Emploi du phosphate de chaux précipité comme base. Boucher, rue Vivienne, 19, à Paris. B. 107425, du 30 mars.

Blanc de plomb. Perfectionnements dans sa fabrication et dans ses appareils. Brumlen, représenté par Armengaud aîné. B. 109969, du 19 octobre.

Blanc inoffensif à base de glycérine pour la ville et le théâtre. Devrie, rue de Clichy, 82, à Paris. B. 108520, du 23 juin.

Blanchiment des laines et soies de toute origine. Tessié Du Motay, représenté par Armengaud jeune. B. 109961, du 16 octobre, et blanchiment des fibres et tissus d'origine végétale. B. 109960, du 16 octobre.

Blanchiment des lins, chanvres, jutes ou coton en fils ou crus. Van-Baerle, représenté par Daburon, rue Lafayette, 83 *bis*. B. 107747, du 16 avril. Addition du 30 juin.

Blanchiment des tissus de coton. Perfectionnements. Schultz, chez Ernest Leroy, 14, à Rouen. B. 107185, du 1er avril.

Blanchiment des substances végétales. Coinsin-Bordat, représenté par Girouard, rue de Strasbourg, 2 à Saint-Denis (Seine). B. 108018, du 13 mai.

Blanchiment des soies sauvages et des fibres d'origine animale. Tessié Du Motay, représenté par Armengaud jeune. B. 109102, du 4 août.

Blanchiment de la laine et autres matières filamenteuses à l'état d'étoffes ou de chiffons ou de fils. Anfry, représenté par Demeule, rue Henry, à Elbeuf (Seine-Inférieure. B. 109536, du 17 septembre.

Blanchissage du coton filé sur bobines. Bickel, représenté par Dufresne. B. 108715, du 9 juillet.

Blanchissage du linge. Mélange qui lui est applicable. Barthe, représenté par Desnos. B. 108843, du 19 juillet.

Bière. Perfectionnnements aux procédés de fermentation de la bière. Galland, représenté par Armengaud aîné. B. 108989, du 27 juillet. Addition du 1er décembre.

Bois inflammables, dits *flammigères*. Procédé de fabrication. Callewaert, représenté par Blétry frères. B. 107590, du 9 avril.

Boisson alimentaire, dite *pompéienne*. Pothier aîné, représenté par Rabilloud, rue de Seze, 42, à Lyon (Rhône). B. 107383, du 15 avril.

Boissons ayant le lait pour base. Kokosinski et les sieurs Landowski, représentés par Armengaud aîné. B. 107634, du 14 avril.

Bonbon dit *Doulce-Rousset*. Rousset, représenté par Desnos. B. 108108, du 14 mai.

Bougies hygiéniques pour l'éclairage. Dr Quarante, avenue Wagram, 44. B. 110253, du 10 novembre. — Addition du 23 décembre.

Bouillon gras sans viande. Chaubard. Peyrolles, arrondissement d'Aix (Bouches-du-Rhône). B. 107223, du 13 janvier.

Bouteilles. Procédé de coloration diaphane pour bouteilles à vins de Champagne et autres liquides. B. 110593, du 6 décembre.

Briquet dit l'*électricité*. Leroy, rue de Ponthieu, 10, à Paris. B. 108102, du 15 mai.

Briquet mexicain. Perfectionnements dans sa fabrication. Gorin et Comp., représentés par Armengaud aîné. B. 110540, du 1er décembre.

C

Café artificiel, dit *café français*. Buisson, représenté par Thirion. B. 109872, du 9 octobre.

Café tonique et hygiénique. Pichot, représenté par Armengaud jeune. B. 107511, du 2 avril.

Caféide. Préparation d'une substance alimentaire. Curel, représenté par Albert Cahen. B. 110305, du 13 novembre.

Caoutchouc. Produit ou composé de caoutchouc avec d'autres substances. Mac-Lellan, représenté par Barrault. B. 110774, du 20 décembre.

Caoutchouc et gutta-percha. Perfectionnements dans la reconstitution et l'utilisation de leurs déchets. Liepmann, représenté par Barrault. B. 109619, du 16 septembre.

Caoutchouc parfumé. Turpin, rue de Charonne, 166, à Paris. B. 110723, du 16 décembre.

Caoutchouc vulcanisé. Perfectionnements dans la fabrication. Dunbar et Lothrop, représentés par Desnos. B. 110699, du 17 décembre.

Capsule élastique destinée à la déglutition des médicaments. Taetz, représenté par Thirion. B. 106325, du 6 janvier.

Carbonate de soude. Méthode de fabrication. Scherbacheff, représenté par Thirion. B. 108671, du 16 juin.

Carbonate de soude. Sa fabrication, tirée directement du chlorure de sodium, sans avoir rerours à l'acide sulfurique ni au sulfate de soude. Laurent fils, rue Neuve-des-Charpennes, 40, à Lyon (Rhône). B. 108671, du 2 juin. Addition du 27 novembre.

Carbonate et bicarbonate de soude. Perfectionnements dans leur fabrication par l'emploi de l'ammoniaque, ainsi que dans les appareils y relatifs. Verzyl, représenté par Richard, à Charleville (Ardennes). B. 110227, du 19 novembre.

Carton-cuir imperméable. Sancy et frères, représentés par Autier. B. 109662, du 18 septembre.

Céramique. Application de la trempe à tous les produits de l'art céramique dans le but d'augmenter leur résistance. Boistel et Leger, rue de Châteaudun, 11, à Paris. B. 107116, du 26 décembre 1874. Additions du 12 février et du 21 décembre.

Champagne-Soda. Boisson gazeuse hygiénique. Fleury, à Louviers (Eure). B. 107468, du 7 mai.

Charbon chimique. Bernhard, représenté par Thirion. B. 109410, du 31 août.

Charbon de cornue platinisé ou métallisé et ses applications à l'électricité. De Plazanet, représenté par Vienk. B. 107316, du 20 mars.

Cheveux. Procédé pour la teinture et la décoloration. Lechène, représenté par Meslin et Comp., rue Saint-Honoré. 225. B. 106511, du 21 janvier.

Chlorates. Procédé chimique permettant de fabriquer concurremment du chlorate de baryte, du chlorate de soude ou du chlorate d'ammoniaque et de l'alun, Etard, rue des Ecoles, 36, à Paris. B. 110272, du 12 novembre.

Chlore. Ensemble d'appareils destinés à rendre plus économique sa production. Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45. B. 110165, du 4 novembre.

Chlore. Perfectionnements dans sa fabrication. Deacon, représenté par Thirion. B. 108417, du 15 juin. Second B. 108485, du 21 juin.

Chlore. Perfectionnements dans sa production et dans les appareils employés. Hasenclever, représenté par Faugé. B. 108387, du 11 juin.

Chocolat-biscuit. Lamotte, rue Montesquieu, 44, à Lyon. B. 107239, du 2 avril.

Chocolat fantaisie des gastronomes. Berchoux et Comp., représentés par Feuillat. B. 107384, du 28 avril.

Chromate de potasse (Bi-). Procédé propre à sa fabrication. Clouet, représenté par Leblanc et Pagès. B. 108687, du 5 juillet.

Chromo-lithographie et polychromo-lithographie. Mode d'impression sur un papier minéral préalablement appliqué sur le fer-blanc, la tôle, le zinc, le cuivre et tous les autres métaux. Guéneux, quai Penthièvre, 2, à Nantes (Loire-Inférieure). B. 106272, du 21 janvier. Addition du 22 septembre.

Chromo-lithographie. Mode d'impression sur tissus de velours, soie, laine, coton et applications des tissus qui en résultent, pour tous usages : meubles, tentures, reliure, cartonnerie, maroquinerie, fleurs, feuilles, etc. Finengens-Glatigny et Comp., représentés par Desnos. B. 109781, du 2 octobre.

Ciment à base métallique de zinc. Tabary, boulevart Montparnasse, 92, à Paris. B. 108607, du 30 juin.

Ciment non conducteur, incombustible. Alexandre, rue Lisbonne, 64, à Paris. B. 107650, du 19 avril.

Ciment-Portland à prise lente. Procédé de fabrication. Fontenay, rue Lesdiguières, 13, à Grenoble (Isère). B. 106802, du 9 mars.

Ciments et chaux. Perfectionnements dans la fabrication et l'emploi. Ducournau, représenté par Thirion. B. 110634, du 11 décembre.

Ciments et chaux hydrauliques. Méthode propre à transformer une gangue argileuse en une autre plus argileuse, sans addition aucune de matière étrangère, le tout au point de vue de la fabrication des chaux hydrauliques et ciments artificiels. Vicat et Comp., rue de Strasbourg, 5, à Grenoble (Isère). B. 108938, du 2 août.

Coke. Sa fabrication avec un mélange de minerai de manganèse. Troll, à Lavernaride (Gard). B. 109399, du 6 septembre.

Colle. Perfectionnements dans le traitement de la laine, des poils, plumes et autres substances animales identiques, pour obtenir de la colle et d'autres produits utiles. Sanceau, représenté par Meslin et Boffard. B. 107744, du 9 avril.

Colles de peaux de lapin. Leur clarification. Muzzarelli, représenté par Hebré. B. 109063, du 30 juillet.

Coloration des benzines et essences minérales par le mélange de dissolutions de produits tinctoriaux divers dans les alcools et application de ces benzines et essences minérales, à la teinture de la soie, de la laine, du coton, du fil, des peaux, etc., etc. Ducesté, cours Cicé, 31, à Bordeaux (Gironde). B. 108156, du 7 juin.

Colorigraphie. Procédé d'impression en couleurs à l'aide de la lumière. Delaurier, rue Daguerre, 71, à Paris. B. 106466, du 20 janvier. Addition du 19 janvier.

Combustibles agglomérés ayant pour bases les anthracites, les houilles anthraciteuses et les houilles maigres. Avril, représenté par Bonneville. B. 106528, du 22 janvier.

Combustible artificiel. Docteur Hes, représenté par Digeon, rue de Marseille, 13, à Paris. B. 109648, du 31 août.

Combustion des houilles et autres combustibles dans les fours de métallurgie et foyers industriels. Procédé dit *alimenteur Lepet*. Lepet, représenté par Guy. B. 107606, du 10 avril.

Composition antiphylloxérique. Caulet, représenté par Godet, rue Barbanègre, 3, à Paris. B. 107952, du 7 mai.

Composition d'huile à graisser. Honoré, représenté par Desnos. B. 108162, du 24 mai.

Composition explosive et sa fabrication. Dittmar, représenté par Desnos. B. 109449, du 3 septembre.

Composition pour la destruction des insectes, vers, pucerons, etc., infectant les vignes, etc. Davis, représenté par Lecanu. B. 107155, du 5 mai.

Composition préservatrice dite *anticomposition Heyl*, destinée à préserver de la rouille ou de l'incrustation la carène des vaisseaux en métal. Heyl, représenté par Armengaud aîné. B. 108096, du 18 mai.

Composition réfractaire propre à la construction de tous objets destinés à supporter des températures élevées. Meyrat, représenté par Feuillat, B. 110383, du 27 novembre.

Composition servant à enduire les chaudières à vapeur. Stom, représenté par Fontenelle. B. 107746, du 21 avril.

Compositions et combinaisons d'ingrédients pour imperméabiliser les filaments, les fils, les étoffes et les matières fibreuses, ainsi que pour couvrir des murs ou autres corps. Wilkinson, représenté par Armengaud jeune. B. 108144, du 19 mai.

Compositions métalliques dures et leur application dans la fabrication d'objets nécessitant une extrême dureté métallique. Lynam, représenté par Albert Cahen. B. 109723, du 27 septembre.

Compositions servant de revêtement hermétique pour bouteilles, flacons et récipients de toute nature et appelées à remplacer les cires et goudrons actuellement en usage. Jacob, rue Joubert, 19, à Paris. B. 110439, du 23 novembre.

Conservation de la viande, du gibier, de la volaille et autres substances animales comestibles. Dickson, représenté par Armengaud aîné. B. 107858, du 28 avril.

Conservation des bois. Procédés et appareils. Weatherby, représenté par Desnos. B. 110756, du 18 décembre.

Conservation des bois. Emploi de matières oléagineuses provenant des distillations de la houille ou du bois, et combinaison de ces matières, au moyen de la chaleur avec les bois pour les rendre inaltérables et imputrescibles. Riboulet, rue Fontaine-l'Estang, à Toulouse. B. 109763, du 27 septembre.

Conservation des bois. Procédé de Ravazé père, quai de la Fosse, 84, à Nantes (L.-J.). B. 107384, du 28 avril.

Conservation des bois. Solution chimique destinée à la conservation des bois en général, et spécialement employée pour traverses de chemins de fer, poteaux télégraphiques et bois de construction. Mancion, représenté par Hébré. B. 107933, du 5 mai.

Conservation des fruits, légumes, œufs et autres substances analogues. Perfectionnements. Loomis, représenté par Desnos. B. 109323, du 21 août.

Conservation des substances alimentaires. Aubert fils, représenté par Le Blanc et Pagès. B. 109405, du 30 août.

Conservation des substances organiques en général. Procédé Pagliari, boulevard Poissonnière, 14 *bis*. B. 108169, du 22 mai.

Conservation des viandes. Procédé pour obtenir des viandes inaltérables destinées à l'alimentation. Mège, représenté par Armengaud jeune. B. 109792, du 30 septembre.

Conservation des viandes de boucherie. Enrobement conservateur. Boissier-Sucquet, rue des Vosges, 10. B. 107754, du 22 avril.

Conservation des viandes, chaires et substances alimentaires, ainsi que de toutes matières fermentescibles et de peaux. Liès-Bodart, représenté par Desnos. B. 107071, du 3 mars.

Conservation du bouillon, du lait et en général de tous les liquides fermentescibles, au moyen de l'*appareil germivore*. Crouan et Thibaudet, rue Laffitte, 7, à Paris. B. 108155, du 22 mai.

Conservation du lait. Maisonhaute, représenté par Desnos. B. 110346, du 16 novembre.

Conservation et imperméabilisation des cuirs et des peaux, des vieux cuirs, des toiles, filets, etc. Dissès-Leroy, représenté par Desnos. B. 108590, du 29 juin. Addition du 21 octobre.

Conservation et préparation des poissons de mer et d'eau douce à l'état absolument frais. Girard, à Philippeville (Algérie). B. 108253, du 27 mai.

Conservation indéfinie et incombustibilité des bois. Adelsard. Cours du Trente-Juillet, 26, à Bordeaux, B. 107215, du 10 avril.

Conserves. *Julienne-bœuf*. Gentil. Quai Lamiral-Lalande, 112, au Mans (Sarthe). B. 109716, du 2 octobre.

Corps gras. Système d'extraction de corps gras et des gaz contenus dans les détritus des tanneries, déchets de peaux de toute sorte et résidus gras de toute nature. Sadot et Ferrouillat, rue d'Egypte, 4, à Lyon. B. 110055, du 30 octobre.

Cosmétique hippique, dit *huile trouble de la Virginie*. Pezet, représenté par Châtelain, rue Ribeval, 89, à Paris. B. 107044, du 1er mars.

Coton-poudre. Perfectionnements dans la production ou la fabrication de coton-poudre soluble et dans l'application du coton-poudre aux arts. Greening, représenté par Armengaud aîné. B. 110571, du 3 décembre.

Couleur dite *rouge carniline*, destinée à la teinture des étoffes. Bouffé, boulevard Voltaire, 49, à Paris. B. 106825, du 16 février.

Couleurs. Machine à les broyer. Janiot, rue de Vaugirard, 131. B. 110542, du 3 décembre.

Couleurs rendues inaltérables par la vitrification. Leur préparation. Limelette et Comp. B. 110546, du 2 décembre.

Courants électriques d'une pile à liquides et sèche. Appareils destinés à les utiliser et application à la fabrication de la soude et des chlorures de chaux. Gillard, représenté par Armengaud aîné. B. 110040, du 23 octobre.

Crayon chromatique à copier. Schwanhausser, représenté par Daburon. B. 107613, du 9 avril.

Cuir artificiel. Hardy, représenté par Desnos. B. 109354, du 26 août.

Cuir artificiel. Perfectionnements dans sa fabrication. Block, représenté par Sautter. B. 107522, du 3 avril.

Cuir artificiel et tissu cuiré. Leur mode de préparation et leurs diverses applications. Kellogg, représenté par Desnos. B. 109358, du 25 août.

Cuir imperméable. Procédé pour sa fabrication. Jayet, chemin de Montpellier, 63, à Nîmes (Gard). B. 106341, du 29 janvier. Additions du 7 mai et du 22 octobre.

Cuir. Liquide incolore qui, s'identifiant aux cuirs, les nourrit, les rend souples et leur donne un beau brillant sans altérer les couleurs. Vicat, rue Saint-Denis, 77. B. 109599, du 11 septembre.

Cuir végétal, dit *cuir français*. Ses applications. Jolis-saint-Vonèche et Comp., représentés par Desnos. B. 109615, du 16 septembre.

Cuirs. Perfectionnements dans la transformation de peaux en cuirs spéciaux et applications nouvelles de ces cuirs. Le Pelley aîné, représenté par Desnos. B. 109156, du 10 août.

Cuivre. Perfectionnements dans la production et le traitement du gaz hydrogène sulfuré pour l'extraction du cuivre des eaux-mères et pour d'autres usages. Société anonyme du cuivre français, représentée par Sautter. R. 108240, du 28 mai.

Cuivre. Procédé de raffinage. Manchet père et fils, représentés par Faugé. B. 108395, du 11 juin. Addition du 17 juillet.

Cuivre. Procédé de cémentation. Société anonyme du cuivre français, représentée par Sautter. B. 110126, du 30 octobre.

Cuve d'indigo. Aux stannites solubles ou au protoxyde d'étain. Procédé de teinture. Descat frères et Jules Selosse, représentés par Desnos. B. 106732, du 9 février.

D

Décoration de la porcelaine et autres produits céramiques à l'aide de la photo-peinture. Bonnaud et Lemary, représentés par Guy. B. 110531, du 30 novembre.

Défilage de toute espèce de peaux. Produit industriel. Sauvadet, représenté par Gouillon et Blondeau. rue Michel-le-Comte, 23, à Paris. B. 107546, du 3 avril.

Désincrustation des chaudières à vapeur. Procédé pour empêcher les incrustations successives et pour la conservation du métal. Vittoria, représenté par Armengaud aîné. B. 107187, du 12 mars.

Désincrustation des chaudières à vapeur par le produit dit *végectif antitartrique*. Bidot, représenté par Armengaud jeune. B. 109503, du 8 septembre.

Désincrustation des tartres dans les chaudières à vapeur par un produit composé, destiné à en prévenir la formation. Constant, représenté par Armengaud aîné. B. 108181, du 26 mai.

Désinfectant perfectionné, dit le *Katharo-Veyrun*, rue du Grand-Couvent, 27, à Nîmes (Gard). B. 109402, du 6 septembre.

Désinfecteur automatique. Dienheim-Brochocki, rue Miroménil, 41, à Paris. B. 108487, du 20 juin. — Addition du 4 décembre.

Désinfection des gaz fétides par un appareil dit *couvercle ventilateur*. Popoff, représenté par Bletry frères. B. 108007, du 8 mai.

Désinfection des gaz dégagés par les égouts et les fosses. Perfectionnements dans les moyens et appareils. Gill, représenté par Fontenelle. B. 108918, du 22 juillet.

Désinfection des fûts. Bisian, représenté par Dumas. B. 109106, du 7 août.

Désinfection des barils de pétrole et autres. Houradou, rue Saint-Roch, 9, à Montpellier. B. 109226, du 10 août.

Destruction des insectes nuisibles par la mixture aline. Heringer, représenté par Ozil, rue Châteaudun, 41 *bis*, à Paris. B. 109584, du 11 septembre.

Désulfuration des lessives de soude. Société de Saint-Gobain, représentée par Thirion. B. 108369, du 8 juin.

Dextrine-Maltose. Fabrication d'un composé solide destiné à remplacer le malt dans la brasserie et autres industries. O'Sullivan et Valentin, représentés par Fontenelle. B. 108006, du 10 mai.

Diastase. Son emploi dans la fabrication du pain, la préparation des pâtes alimentaires et fécules de légumineux. Redeuil aîné, place du Parlement, 5, à Bordeaux. B. 109297, du 3 septembre.

Dorure, argenture ou métallissage quelconques. Constantz, représenté par Albert Cahen. B. 109971, du 21 octobre.

E

Eau balsamique de séve de pin. Fabrication du pain et du biscuit avec cette eau. Gargue et Lubert fils, rue Porte-Basse, 25, à Bordeaux. B. 107192, du 15 avril.

Eau de Javel concentrée. Planeau, représenté par Peuchot. Procédé de fabrication à froid. B. 107280, du 17 mars.

Eau dentifrice dite *Elixir des Indes*. Dauberboc, rue de la Comédie, au Havre. B. 108455, du 26 juin.

Eau du Levant. Liquide pour nettoyer les éponges de toilette. Leroux et Fédit, représentés par Armengaud jeune. B. 106410, du 13 janvier.

Eau japonaise, servant à détacher les étoffes. Defer-Derbecq. Soissons (Aisne). B. 106566, du 15 février.

Eau végéto-minérale. Composition Priestland, représenté par Fontenelle. B. 106617, du 29 janvier.

Eaux d'égouts, etc. Perfectionnements dans la récupération du carbonate d'ammoniaque qu'elles contiennent. Scott, représenté par Armengaud aîné. B. 106623, du 27 janvier.

Eaux de toute nature et matières fécales. Moyen de les clarifier et purifier. Knab, avenue de Paris, 202, à Saint-Denis (Seine). B. 106715, du 6 février.

Eaux vannes. Eaux d'égouts et matières fécales. Emploi de dissolutions tanniques à leur traitement. Ronneveau, rue Lafayette, 11, à Paris. B. 107416, du 25 mars.

Eaux vannes des fosses d'aisance. Moyen de les traiter. Knab, avenue de Paris, 202, à Saint-Denis (Seine). B. 108329, du 5 juin.

Éclairage électrique. Perfectionnements. Khotinski, représenté par Desnos. B. 107307, du 19 mars.

Électro-aimant. *Système Reyman, de Moscou*. Jabloeskopp, représenté par Duchassin, quai de l'Horloge, 39. B. 110479, du 27 novembre.

Électro-aimants. Perfectionnements. Héguet, rue de Grenelle-Saint-Germain, 103, à Paris. B. 107697, du 20 avril. Addition du 22 mai.

Émail métalloïdoferreux. Marie fils. Traverse du Chapitre, 8, à Marseille. B. 108759, du 22 juillet.

Embaumements. Emploi du chlorure de zinc solide et anhydre dans les décès et embaumements. Boissier-Sucquet, rue des Vosges, 10, à Paris. B. 107755, du 22 avril.

Encollage de toutes matières filamenteuses. Spenté, représenté par Dubreuil, rue du Chemin-de-Fer, 35, à Roubaix. B. 109664, du 25 septembre.

Encre. Composition d'encre mise en pâte et reçue sur des supports divers, spécialement en liége. Davilliers, rue de Buci, 13, à Paris. B. 107133, du 10 mars.

Encres de toutes couleurs destinées à produire sur le linge et les autres tissus des marques et des peintures résistant aux diverses opérations du lessivage. Gaudin, rue de Vaugirard, 73, à Paris. B. 107267, du 15 mars.

Encres. Application des silicates et aluminates à leur fabrication. Grawitz. Boulevard Henri IV. B. 108460, du 17 juin.

Encres. Procédé de fabrication d'encres concentrées et sirupeuses de toutes natures et de toutes nuances. Mossener, rue des Tournelles, 19, à Paris. B. 110848, du 29 décembre.

Enduit conservateur du fer et autres métaux et procédé d'application. Brownlow et Francis, représentés par Desnos. B. 106599, du 29 janvier.

Enduit inattaquable isolant. Crouzières, à Aubagne (Bouches-du-Rhône). B. 106435, du 5 février.

Enduit isolateur réfractaire pour préserver les bois contre le feu. Maistrasse, rue Campagne-Première, 21, à Paris. B. 107608, du 9 avril.

Enduit mordant. Préparation chimique ayant pour but la conservation des peintures sur les ciments de toute espèce. Doré, rue Saint-Martin, 237, à Paris. B. 108787, du 12 juillet.

Engallage des soies. Composition chimique destinée à remplacer le cachou. Chevalier, à Saint-Thomé, canton de Viviers (Ardèche). B. 109346, du 23 août.

Engrais. Moyen d'enfouir les criquets ou sauterelles après les avoir arrêtés, et procédés applicables à leur transformation en engrais avec production de sulfate d'ammoniaque. Durand et Hauvel, rue de Marseille, 7, à Paris. B. 108623, du 2 juillet.

Engrais. Perfectionnements relatifs à la préparation des engrais fertilisants. Ackerman, représenté par Desnos. B. 107155, du 12 mars.

Engrais. Procédé propre à réduire les balayures des villes en engrais complet assimilables et appropriés à l'exploitation de la culture. Massa, représenté par Armengaud jeune. B. 110646, du 11 décembre.

Engrais à base de laine dit *engrais douaisien*. Courtray, rue du Rempart, 27, à Douai (Nord). B. 108284, du 18 juin.

Engrais applicable à la vigne ainsi qu'aux plantes, arbres ou arbustes. Breitenmoser et Comp., représentés par Thirion. B. 110069, du 26 octobre, et procédé de guérison. B. 110070, du 26 octobre.

Engrais et insecticide. Emploi de l'ampélite. De Gaudemaris (le comte), 3, rue Childebert, à Lyon. B. 107764, du 15 mai. Addition du 4 août.

Engrais et procédés propres à leur fabrication. Mehay, représenté par Potez aîné, rue Notre-Dame, 77, à Lille (Nord). B. 109460, du 3 septembre.

Engrais marins. Fabrication au moyen de poissons et déchets de mer, de fleuves et de rivières. Veuve Cauzique, rue Lemercier, 85, à Paris. B. 108847, du 19 juillet.

Engrais ou produit chimique agricole fertilisant, constituant un engrais complet. Barré père, représenté par Desnos. B. 110395, du 19 novembre.

Engrais provenant de certains phosphates minéraux. Perfectionnements dans la fabrication. Spence, représenté par Armengaud aîné. B. 109997, du 21 octobre.

Engrais puissant. Transformation des vidanges et balayures des rues en engrais. Loarer, élisant domicile chez Duplan, 163, rue Saint-Honoré. B. 110415, du 20 novembre.

Engrais secs. Perfectionnements dans le traitement des matières fécales et des matières d'égouts. Anderson, représenté par Fontenelle. B. 108213, du 29 mai.

Engrais solubles et putrescibles avec des produits provenant d'un traitement spécial de certaines matières azotées, insolubles et imputrescibles à l'état naturel, telles que cuir, laine, corne, etc. Fabrication et appareils destinés à ce traitement spécial. Lissagaray, représenté par Weil. B. 107505, du 1er avril. Addition du 8 juin.

Épaillage glycérique. Daudier père et fils, représentés par Dumas. B. 109742, du 29 septembre.

Épaillage oléique. Daudier père et fils, représentés par Thirion. B. 107297, du 18 mars. Additions du 12 avril et du 3 mai.

Épilage au point de vue de la conservation du gonflement et du dépoilage. Muntz et Ramspacher, boulevard Saint-Marcel, 32, à Paris. B. 106748, du 11 février.

Épilage et conservation des peaux. Perfectionnements. Montoison, représenté par Desnos. B. 106746, du 10 février.

Étamage des glaces. Application d'un enduit le protégeant. Wilbaux, représenté par Desnos. B. 107715, du 21 avril.

Éther. Système destiné à extraire, au moyen de l'éther, les substances solubles des corps de toute espèce et particulièrement de la laine et des fruits. Braun, représenté par Dufrené. B. 106533, du 25 janvier.

Extinctorine (L'). Liquide destiné à éteindre les incendies en rendant ininflammables les corps sur lesquels il a été projeté. Jeanvoine, rue du Temple, 53, à Paris. B. 107604, du 9 avril.

Extrait de reinettes. Moyens d'extraire de la pomme tous ses éléments nutritifs et sanitaires afin d'en former une gelée ou confiture solidifiée. Barbe, rue Oberkampf, 87, à Paris. B. 110692, du 18 décembre.

Extraits pharmaceutiques. Mode d'empotage. Hugot et Perret, rue Vieille-du-Temple, 19. B. 110240, du 9 novembre.

F

Fer. Couleur préservatrice du fer partout où le fer est employé, soit dans l'air, soit dans l'eau. Adhémar (le comte d'), représenté par Pinder, à la Basse-Terre (Guadeloupe). B. 106962, du 5 décembre.

Fer. Perfectionnements dans les moyens ou appareils employés pour la fusion, l'affinage, la conversion et le puddlage du fer. Middleton, représenté par Le Blanc et Pagès. B. 110283, du 12 novembre.

Fer-blanc. Procédé de fabrication avec étamage en étain ou autre métal. Flower, représenté par Guy. B. 106967, du 27 février.

Fer et acier. Perfectionnements dans la fabrication et dans les appareils et procédés employés. Smyth et Simpson, représentés par Bardin. B. 107978, du 7 mai.

Fer et fonte. Système de traitement pour leur faire acquérir les propriétés de l'acier fondu. Veuve Roy, représentée par Feuillat. B. 109925, du 19 octobre.

Fer, fonte et acier. Perfectionnements dans leur fabrication. Verdié, rue Sainte-Hélène, à Firminy (Loire). B. 110061, du 6 novembre.

Feuillages et fleurs artificiels. Reproduction d'après nature et de fantaisie au moyen des impressions chromo-lithographiques. Thiébaut, rue Neuve, 4, à Billancourt, près Boulogne-sur-Seine. B. 110618, du 7 décembre.

Filtre disposé pour la clarification des vins. Thadome, avenue de Bédarieux, 35, à Béziers (Hérault). B. 106589, du 17 février.

Filtre rapide avec châssis à douilles mobiles inoxydables et fermeture instantanée. Mesot, représenté par Lepinette. B. 106481, du 25 janvier. Addition du 16 novembre.

Filtres. Perfectionnements. Elwes, représenté par Armengaud aîné. B. 110538, du 2 décembre.

Filtres. Perfectionnements. Outerson, représenté par Desnos. B. 106847, du 16 février.

Fixage des couleurs sur des photographies et des dessins, ainsi que dans la préparation des surfaces pour les recevoir. Perfectionnements. Debenhain, représenté par Lecanu. B. 106464, du 16 janvier.

Fluorescéine. Son application à la décoration. Lemoine, rue du Cherche-Midi, 58. B. 108295, du 3 juin.

Fontes et aciers. Leur épuration par la criolithe. De Wilde et Gillicaux, représentés par Blétry frères. B. 109072, du 31 juillet.

Froid. Perfectionnements dans les procédés frigorifiques. Pictet, représenté par Sauter. B. 109003, du 27 juillet.

Fucus et varechs. Méthode de traitement. Basset, rue des Dames, à Paris. B. 107918, du 3 mai. Addition du 16 juillet.

G

Galvanoplastie. Application au marbre de l'or, de l'argent, du nickel, du platine et du cuivre. Lenoir et Jacquemot, rue des Fontaines-du-Temple, 11, à Paris. B. 109257, du 16 août.

Galvanoplastie. Procédés et appareils propres à l'endossage galvanoplastique. Brooks, représenté par Desnos. B. 108384, du 12 juin.

Galvanoplastie et hydroplastie. Traitement des métaux à froid et au trempé. Bertrand, à Moulins. B. 109471, du 13 septembre.

Galvanoplastie, incrustation par la galvanoplastie de l'or, de l'argent, du nickel, du platine et du cuivre dans le cristal, le verre, la porcelaine et la faïence. Bugnard, rue Périer, 23, à Levallois-Perret. B. 110366, du 19 novembre.

Gant-Phylloxera-Sabaté. Appareil pour la destruction du Phylloxera et autres insectes. Sabaté. B. 110784, du 22 décembre. Addition du 31 décembre.

Gaz de l'éclairage. Procédé économique tiré des produits du pin. Dive et Guillemare, à Mont-de-Marsan (Landes). B. 107200, du 7 avril.

Idem. Distillation du liége. Combe d'Alma, représenté par Thirion. B. 106629, du 29 janvier. — Addition du 6 avril.

Idem. Fabrication avec les hydro-carbures et appareils propres à cet usage. Duchesne, représenté par Bonneville. B. 109216, du 10 août.

Idem. Malhiesen, représenté par Armengaud aîné. B. 106812, du 13 février. Addition du 9 septembre.

Idem. Marchant, représenté par Armengaud jeune. B. 108257, du 1er juin.

Idem. Perfectionnements dans la fabrication. Redwood, représenté par Sautter. B. 107450, du 25 mars.

Gaz. Perfectionnements dans la fabrication et les appareils employés. Brathy, représenté par Desnos. B. 110529, du 30 novembre.

Idem. Procédé de fabrication destiné au chauffage et appareil propre à cette fabrication. Kidd, représenté par Bonneville. B. 107633, du 13 avril.

Idem. Sa fabrication au moyen des huiles ou essences minérales. Lascols, représenté par Thirion. B. 108831, du 13 juillet.

Idem. Speir et Mather, représentés par Dumas. B. 109269, du 16 août.

Gélatine. Procédé de fabrication pour apprêts. Blieck, représenté par Leblanc et Pagès. B. 110166, du 2 novembre.

Glace. Perfectionnements aux appareils. Système Carré. Imbert, représenté par Winck. B. 106969, du 25 février.

Glace et appareils. Perfectionnements dans la fabrication. Whebler, représenté par Thirion. B. 110889, du 31 décembre.

Glucose. Perfectionnements dans la fabrication et dans les appareils employés. Johnson, représenté par Sautter. B. 107832, du 24 avril.

Goëmonts frais. Procédé de traitement industriel, à l'effet d'en extraire l'iode et le brôme. Herland, rue de Siam, 49, à Brest. B. 109556, du 15 septembre. Additions du 30 octobre et du 20 novembre.

Goëmonts verts. Leur traitement à l'effet d'en extraire tous les sels utiles, notamment les iodures et les bromures, soit libres, soit combinés. Herland et James, rue Saint-Louis, 5, à Brest. B. 108958, du 7 août. Additions des 20 et 30 août.

Gomme artificielle. Procédé de fabrication. Pernod, rue des Clefs, 1, à Avignon. B. 109824, du 7 octobre.

Gomme de garance. Procédé de fabrication d'un produit dérivé de la garance, dit *gomme de garance*. Pernod, rue des Clefs, 1, à Avignon (Vaucluse). B. 109726, du 29 septembre.

Graissage des machines. Application de la glycérine en remplacement des huiles, suifs, etc. Coez, rue du Port, 31, à Saint-Denis (Seine). B. 107498, du 1er avril.

Graissage économique antitartrique, avec son irrigateur applicable à toutes machines à vapeur. Claude, représenté par Barbet, boulevard Ayrault, à Angers. B. 106338, du 29 janvier.

Grès naturels émaillés. Gouault, représenté par Armengaud jeune. B. 110837, du 28 décembre.

Guano factice agricole. Nouvel engrais. Pujos, à Eyrans, près Blaye (Gironde). B. 106979, du 10 mars.

Guano français. Moyen de transformer des vidanges solides et liquides en un engrais dit *guano français*. Guillaume, à Paris, rue de Lyon, 41. B. 110575, du 4 décembre.

Gutta-percha raffinée, dite *gutta-cuir*. Foucaut, à Indret (Loire-Inférieure). B. 106968, du 15 mars.

H

Huile de ricin comestible. Fabrication. Ernoul, à Saint-Malo (Ille-et-Vilaine). B. 106242, du 13 janvier.

Huile lissante et fixative pour la chevelure. Composition Girard, représenté par Armengaud jeune. B. 107337, du 23 mars.

Huile végétale, dite *tong-you*. Emploi et applications diverses. Neumann, représenté par Armengaud aîné. B. 108465, du 17 juin.

Huiles. Conservation des huiles en général dans leur état primitif normal et naturel. Schlosser, route de Landy, 2, à Saint-Denis (Seine). B. 106684, du 2 février. — Addition du 4 juin.

Huiles. Mode de traitement des huiles et notamment des huiles de colza, pour les rendre applicables à l'ensimage des laines. Alfroy et Jacob, rue Joubert, 19, à Paris. B. 110790, du 23 décembre.

Huiles minérales. Procédé de distillation. Soye, représenté par Bonneville. B. 109698, du 24 septembre.

Hydrates sulfureux. Mode de production par la combustion du soufre en vase clos, sous une pression quelconque. Chevallot, représenté par Thirion. B. 109839, du 4 octobre.

Hydrocarbures. Procédés et appareils pour le traitement des produits résineux et des hydrocarbures. Col fils, représenté par Revest, rue Laffitte, 5, à Paris. B. 110761, du 22 décembre.

Hydrocarbures liquides. Perfectionnements dans les appareils à mélanger l'air avec la vapeur d'hydrocarbures liquides pour permettre de l'employer à l'éclairage et au chauffage ou à tout autre usage, ainsi que dans le traitement de ces hydrocarbures en vue de les purifier et d'en obtenir un produit utile. Malam et Graves, représentés par Thirion. B. 107340, du 22 mars.

Hygromètre graphique. Instrument servant à reconnaître l'état hygrométrique de l'atmosphère. Lowe, représenté par Lecanu. B. 107666, du 15 avril.

I

Imitations de cuir, matières textiles et autres. Perfectionnements. Knelles, représenté par Desnos. B. 106806, du 12 février.

Imperméabilisation des étoffes avec possibilité de les peindre avec art. Mornard, avenue de Paris, 6, à Villejuif. B. 198962, du 26 juillet. — Addition du 2 décembre.

Imperméabilisation des tissus, feutres, toiles, etc. Dujardin, rue Saint-Martin, 314, à Paris. B. 107028, du 3 mars.

Imperméabilisation et préservation des étoffes. Fournaise et Grut, représentés par Armengaud jeune. B. 108024, du 11 mai. Addition du 23 novembre.

Imperméabilisation et préservation des étoffes et substances végétales et minérales. Clamond, représenté par Armengaud jeune. B. 107986, du 8 mai.

Impression. Perfectionnements apportés par Wels, représenté par Armengaud aîné. B. 110623, du 9 décembre.

Impression. Perfectionnements dans les machines et procédés d'impression et dans la fixation d'impressions colorées sur planches de métal. Barclay, représenté par Sautter. B. 110494, du 27 novembre.

Impressions multicolores sur les tissus. Application d'un seul rouleau imprimeur. Donnet, place Morand, 13, à Lyon (Rhône). B. 106469, du 26 janvier.

Impresssion simultanée en diverses couleurs. Worms, rue Rameau, 7, à Paris. B. 107053, du 2 mars.

Incombustibilité des tissus. Procédé Baudin, représenté par Winck. B. 108,247 du 2 juin.

Incrustation des chaudières à vapeur. Moyen de l'empêcher. Moison, représenté par Dupuis, rue Baillif, 1, à Paris. B. 108038, du 11 mai.

Indigo blanc. Sa fixation par vaporisage sur les tissus de coton. Schultz, hôtel de l'Europe, rue Verte, à Rouen. B. 106456, du 4 février.

Infusions végétales. Bonbons destinés à conserver sous

un petit volume toutes leurs qualités. Delpech, rue du Bac, 23, à Paris. B. 107822, du 27 avril.

Insectes. Leur destruction, notamment la chenille et la sauterelle par un ingrédient calorifique dissolvant. Gerbeau, rue Dauphine, 3, à Bordeaux. B. 107335. du 26 février.

Insectes. Pyrale. Sa destruction par le sulfure de carbone volatilisé sous cloches. Sabatier, rue Bourdaloue, 6, à Nîmes. B. 107415, du 4 mai.

Insectes. Leur destruction par l'emploi des goudrons acides et alcalins, provenant des huiles minérales. Désinfection des matières fécales par les mêmes moyens. Cogniet, 23, rue de la Chaussée d'Antin. B. 108687, du 5 juillet.

Insecticides. Destruction des punaises. Birot, rue du Jour, à Saint Maxient (Deux-Sèvres). B. 109806, du 14 octobre.

Insecticide. Boissière, passage Sabaté, 7, à Bordeaux. B. 108248, du 8 juin.

Instrument hygiénique et médical, dit *gymnopulmomètre*, etc. Docteur Burq, place Henry IV, à Charenton (Seine). B. 110832, du 30 décembre.

J

Jet de sable. Procédé pour obtenir des dessins sur des corps durs au moyen d'un jet de sable. Tilghman, représenté par Dufrené. B. 110620, du 8 décembre.

L

Laine. Carbonisation de toute matière végétale contenue dans la laine ou les chiffons de laine. Michel, représenté par Armengaud aîné. B. 109921, du 12 novembre.

Laine. Procédé chimique pour détruire par les liquides et les gaz, principalement au moyen de l'acide chlorhydrique, toutes les substances végétales contenues dans toute espèce de laine brute ou tissée, neuve ou vieille. Raulin, rue Gay-Lussac, 47, à Paris. B. 107045 et 107317, des 1er et 18 mars.

Laine. Procédé destiné à modifier ou à supprimer la propriété qu'a la laine de se feutrer et de se rétrécir par le lavage. Reynaud, représenté par Armengaud jeune. B. 110653, du 10 décembre.

Laine. Utilisation des magmas ou boues provenant des eaux de lavages des laines. Van-Haecht, représenté par Desnos. B. 107115, du 5 mars.

Lait de chaux. Procédé de tamisage nécessaire au chaulage des jus de râperies. D'Osmoy (le comte), représenté par Armengaud jeune. B. 107499, du 1er avril.

Lait de chaux chimique destiné au blanchissage des maisons et des endroits insalubres. Gilbert, rue Petit, 72 à Paris. B. 108388, du 12 juin.

Laitiers étonnés des hauts fourneaux. Système complet de fabrication du sulfate d'alumine, de la silice gélatineuse et du chlorure de calcium extraits desdits laitiers. Amenck, Ckiandi, Fabre et Milius, représentés par Albert. B. 106228, du 13 janvier.

Lampe électrique. Bouliguine, représenté par Vinck. B. 108415, du 15 juin.

Lavage des laines. Ensemble de procédés y relatifs et à l'extraction des diverses matières contenues dans les eaux provenant de ce travail et dans les eaux provenant du décreusage des soies. Tribouillet, à Tourcoing (Nord). B. 109500, du 15 septembre.

Lavage des étoffes. Composition Van Baerle, représenté par Armengaud jeune. B. 109930, du 12 octobre.

Lessives de soude. Procédé de purification. Merle et Comp., représentés par Desnos. B. 110547, du 1er décembre.

Liége. Préparation destinée à le rendre inaltérable. Fabre et Biraban, représentés par Barrault. B. 109879, du 9 octobre.

Liqueur à calquer. Degouilles, Sassenay (Saône-et-Loire). B. 109176, du 26 août. — Addition du 11 octobre.

Liqueur d'or. Chaboseau et Payen, représentés par Armengaud jeune. B. 107953, du 7 mai.

Liqueur de table apéritive, tonique et digestive, dite *bitter américain de la Louisiane*. Gastal-Bretton, rue Saint-Marcel, 23, à Lyon. B. 109680, du 29 septembre.

Liquides fermentés. Vins, cidre, poiré, etc. Procédé de traitement. Lockwood, représenté par Thirion. B. 108800, du 12 juillet.

Lupuline. Son emploi dans la fabrication de la parfumerie en général. Degrond, rue Chabort-Charny, 16, à Dijon. B. 110139, du 9 novembre.

Lustre. Procédé pour la production du lustre et l'application des couleurs et des mordants sur les textiles végétaux. Magner et Kunemann, représentés par Kuenemann, rue Saint-Florentin, 13. B. 106576 du 21 janvier.

M

Machine électro-magnétique. Burgin, représenté par Armengaud aîné. B. 109573, du 11 septembre.

Machine pneumatique à cascade. Hagemann, représenté par Desnos. B. 108254, du 31 mai.

Machines dynamo-électriques. Perfectionnements. Trouvé, représenté par Desnos. B. 108210, du 25 mai. Addition du 8 juillet.

Machines dynamo et magnéto-électriques, Perfectionnements. Bertin, représenté par Desnos. B. 109853, du 6 octobre.

Machines électro-magnétiques. Perfectionnements. Hussey, représenté par Desnos. B. 110241, du 8 novembre.

Machines magnéto-électriques et leurs batteries galvaniques. Perfectionnements applicables aussi à d'autres usages. Browne, représenté par Faugé. B. 110831, du 29 décembre.

Maïs. Perfectionnements dans la séparation des parties huileuses des parties farineuses du maïs, et leur application à la fabrication de l'huile, d'une farine blanche et conservable, de la dextrine, de la bière, etc. Chioza, représenté par Desnos. B. 108216, du 28 mai.

Maladies de la peau des animaux à laine. Perfectionnement dans le traitement. Gelti, représenté par Sautter. B. 109484, du 6 septembre.

Maladies de la vigne. Recette contre. Garbarino, Grande Rue, 65, à Marseille. B. 110144, du 5 novembre.

Malt. Perfectionnements dans la méthode et dans les appareils pour sa fabrication. Noback, représenté par Lecanu. B. 110711, du 15 décembre.

Malt. Procédé de fabrication. Sezille, rue Rivet, 26, à Levallois-Perret (Seine). B. 108539, du 25 juin.

Manganèse. Procédé pour traiter les minerais de manganèse et de fer à gangues calcaires. Reotor, place des Squares, 6, à Lyon. B. 108667, du 26 juin.

Marbres. Procédé pour les imiter. Harras, représenté par Dufréné. B. 106839, du 16 février.

Marbres artificiels. Perfectionnements dans la fabrication. Kahn, représenté par Weil. B. 106876, du 20 février.

Marqueterie d'étoffes. Chardon, rue Saint-Martin, 84. B. 108719, du 8 juillet. Addition du 21 septembre.

Marqueterie de bois. Procédé de fabrication et moyens employés. Thornton et Thallon, représentés par Bardin. B. 110619, du 6 décembre.

Mastic à l'usage des fuites de vapeur. Son emploi. Defossez et Lecoge, à Anzin, B. 107790, du 25 mai.

Mastic hydrofuge pour parquets. Chastel, représenté par Albert. B. 106432, du 6 février. Addition du 13 juillet.

Mastic destiné aux joints de chaudières à vapeur, dit *mastic Amedro*. Amedro, à Roubaix (Nord). B. 106989, du 18 mars.

Matières animales. Procédé de dessiccation et de désinfection. Boutié, rue Emeriau, 8, à Paris. B. 106662, du 3 février.

Matières absorbantes (leur emploi) comme moyen d'évaporation rapide et continue dans le traitement des matières fécales, des eaux vannes, des eaux d'égouts et des eaux ammoniacales. Tanneveau, rue Lafayette, 11, à Paris. B. 108375, du 9 juin.

Matières colorantes bleues dérivées des monamines tertiaires. Wilm et Girard, 20, rue des Ecoles, à Paris. B. 109172, du 13 août. Addition du 15 novembre.

Matières grasses. Application des alcalis permettant de traiter les diverses matières grasses afin de les coaguler ou les épaissir et les rendre propres au graissage des machines. Cogniet, rue de la Chaussée-d'Antin, 23. B. 110566, du 3 décembre.

Mélanges réfrigérants et procédés destinés à les produire. Freydier-Dubreul, représenté par Paschal, à Cassel (Nord). B. 110373, du 2 décembre.

Mercaptan sulfuré. Son emploi à la destruction du Phylloxera et à la préservation de la vigne. Beylikgy, représenté par Blétry frères. B. 108079, du 15 mai.

Métal blanc, dit *bronze argentifère inoxydable*. Marlie, rue d'Enghien, 20, à Lyon. B. 106778, du 12 février.

Métal blanc, dit *composition d'aluminium*, appliqué à la coutellerie. Rongère-Sabatier frères, représentés par Meslin et Boffard. B. 110289, du 10 novembre.

Métal galvano-plombé. Delarouzée, rue Delaborde, 10, à Paris. B. 108589, du 30 juin. Addition du 7 octobre.

Métaux. Perfectionnements dans le traitement et la manufacture des métaux et de leurs alliages, Smith, représenté par Barrault. B. 108905, du 21 juillet.

Métaux précieux. Procédé d'extraction des lingots, minerais, mattes, cendres d'orfèvres, déchets de toutes sortes et les résidus d'amalgamation. Ruch, rue Sévigné, 29. B. 110355, du 16 novembre. Additions du 30 novembre et 31 décembre.

Minerais et autres substances contenant des métaux. Perfectionnements dans le traitement pour en obtenir de l'or, de l'argent et d'autres produits, et aussi dans les appareils employés à cet effet. Clarke et Smith, représentés par Vinck. B. 107621, du 12 avril.

Minerais phosphorés. Procédé d'enlèvement du phosphore aux minerais de fer et aux scories d'affinage. Velge, représenté par Desnos. B. 107551, du 7 avril.

Minerais bitumineux. Disposition relative à la distillation, par eux-mêmes, des minerais bitumineux. Aymard, représenté par Maltenet, rue Montigny, 12, à Dijon. B. 107322, du 21 avril.

Minerais aurifères et autres composés métalliques. Perfectionnements dans les appareils et méthodes de traitement. Fitzgerald, représenté par Dumas. B. 109382, du 26 août.

Minerai de fer artificiel à base de résidus de pyrites de fer grillées. Cahen, rue de Grammont, 23, à Paris. B. 107686, du 21 avril. Addition du 2 novembre.

Minerais de fer carbonatés spathiques. Mode de préparation. Charrière et Comp., à Allevard (Isère). B. 110465, du 29 novembre.

Monolithes en béton-lave appliqués aux grands travaux par un ensemble de moyens mécaniques. Pupin, rue Saint-Denis, 92, à Courbevoie (Seine). B. 109235, du 14 août. Addition du 9 décembre.

Mosaïques. Procédé de fabrication. Heilmann, représenté par Desnos. B. 110876, du 30 décembre.

Moteurs électriques, commutateur et électro-aimants. Gillard, représenté par Armengaud aîné. B. 110107, du 30 octobre.

N

Néliographie. Perfectionnements à la production des images photographiques. Montalti, représenté par Desnos. B. 107610, du 25 mars.

Nickelisation. Son application à tous les métaux employés dans la construction des appareils agissant par vibration et en particulier dans la construction des instruments de musique. Cassagne, rue Lafayette, 18, à Paris. B. 110534, du 3 décembre.

Noir animal. Procédé de revivification pour la décoloration et la purification des jus sucrés de sucreries, raffineries, fabriques de glucose, etc. Champion, représenté par Thirion. B. 106958, du 27 février.

Noir animal. Perfectionnements aux appareils employés dans la fabrication ou révivification. Buchanon et Vickess, représentés par Lecanu. B. 109109, du 9 août.

O

Osmose et osmogènes. Nouveau système. Dubrunfaut, rue des Meuniers, 4 et 6, à Bercy, Paris. B. 106538, du 25 janvier.

Oxygène. Procédé de fabrication industrielle économique. Falère, représenté par Albert Cahen. B. 109880, du 11 octobre.

P

Pain. Procédé de fabrication du pain de campagne à l'usage des armées de terre et de mer. Mouriès, représenté par Desnos. B. 107072, du 3 mars.

Pain écossais. Produit destiné à l'alimentation. Barbaudy aîné, cours d'Alsace et Lorraine, 7, à Bordeaux. B. 110032, du 6 novembre.

Palladium. Son application électro-chimique en vue de suppléer à l'argenture. Frantz, boulevard des Batignolles, 35, à Paris. B. 107961, du 8 mai.

Panama. Esprit ou liquide de Panama servant au nettoyage et au dégraissage de tous les tissus. Leclerc, rue de La Chapelle, 19, à Paris. B. 107701 du 21 avril.

Panification. Procédés perfectionnés. Huyttens, représenté par Armengaud aîné. B. 106640, du 30 janvier.

Panification avec les eaux minérales naturelles françaises Saint-Galmier, Vals et Vichy, etc. Gaunard, rue du Faubourg-Saint-Honoré, 235. B. 106377, du 11 janvier.

Panification économique. Warnant, représenté par Meslin

et Boffard. B. 108577, du 26 juin. Addition du 28 juillet.

Panification ferrugineuse. Procédé Perdriel, représenté par Sinoquet aîné. B. 106349 du 22 janvier.

Papier. Amélioration du papier filigrane et notamment du papier servant aux billets de la Banque de France. Ballande - Fougedoire, à Thiers (Puy - de - Dôme). B. 110460, du 30 novembre.

Papier. Emploi de la substance végétale dite mousse marine ou choux de mer à la fabrication du papier et du carton. Jaubert et Teisseire, boulevard Mérentié, 48, à Marseille. B. 109455, du 6 septembre. Addition du 22 novembre.

Papier. Pâtes à papier et cartons provenant des pulpes de betteraves et de pommes de terre combinées pour donner le collage nécessaire. Bonnet, à Monthureux-les-Bauley (Haute-Saône). B. 108647, du 19 juillet.

Papier. Perfectionnements dans le mode de traitement des matières fibreuses dans les appareils et mécanismes y employés, dans la conversion ou fabrication des fibres en pâte à papier et dans les moyens de récupérer les matières chimiques employées. Roeckner, représenté par Blétry frères. B. 108271, du 31 mai.

Papier. Perfectionnements dans le traitement des substances végétales fibreuses. Routtedge, représenté par Thirion. B. 106620, du 27 janvier.

Papier. Préparation et emploi de la pâte des sarments de vigne pour la fabrication des papiers d'emballage et de cartonnage de toutes sortes. Jougire, à Puymoyen (Charente). B. 107067, du 6 janvier.

Papier. Procédé de filigranage de papier par l'emploi direct de clichés photographiques obtenus sur gélatine bichromatée. Pierron et Dehaître, représentés par Albert Cahen. B. 107581, du 8 avril.

Papier. Procédé de préparation de pâtes à papier et de divers autres produits obtenus par le traitement de chiffons, chaîne-cotons, du palmier nain et du *diss*, en se servant toujours du même réactif régénéré par la voie humide. Montmagnon, représenté par Desnos. B. 106519, du 21 janvier.

Papier. Procédé de conservation de la pâte à papier de paille et son emploi dans le cas de chômage. Sauvage d'Eyparsac, à Uzerche (Corrèze). B. 109629, du 23 septembre.

Papier. Procédé de traitement des spartes, alfas, pailles et autres matières propres à la fabrication des pâtes à papier. Bois, Sanial et Juron, représentés par Vinck. B. 107920, du 5 mai.

Papier. Méthode économique de désagrégation par lessivage sous pression hydraulique et à haute température, des bois, pailles, spartes et autres matières filamenteuses pour leur transformation en pâtes à papier. Farinaux et Dehauptinne, rue Joséphine, 13, à Lille. B. 109552, du 21 septembre.

Papier. Transformation des algues et varechs de toute qualité en rognures artificielles de toutes couleurs, destinées à remplacer les rognures de papier pour les emballages et pour tous autres emplois. Claroux et Digeon, à Limoux (Aude). B. 107194, du 14 avril.

Papier hydrofuge dit *isolateur hygiénique et insecticide*. Mierzejewski, chez M. Gémeau, rue de Sèvres, 111, à Paris. B. 116647, du 10 décembre.

Papiers et cartons de toutes sortes. Emploi des algues ou varechs dans leur fabrication. Clarou et Digeon. Limoux (Aude). B. 110664, du 20 décembre.

Paratonnerres. Application de la nickelisation. Cassagnes, représenté par de Chavannes, rue Lafayette, 88, Paris. B. 110034, du 23 octobre.

Paratonnerres. Perfectionnements. Chemineau, représenté par Thirion. B. 110535, du 2 décembre.

Parchemine coloriée. Son application au coiffage des flacons en général et en remplacement du parchemin, de la peau, de la baudruche, etc., employés en parfumerie et autres industries. B. 109071, du 31 juillet. Turpin, rue de Charonne, 166, à Paris. Addition du 2 septembre.

Parfums. Application des parfums. Denaud et Boulenger, représentés par Leblanc et Pagès. B. 107925, du 3 mai.

Pâte à papier et fécule. Application nouvelle de moyens connus pour extraire, isoler et séparer la fécule de la partie textile dans les plantes malvacées et autres similaires. Salamon, rue Monge, 99, à Paris. B. 110615, du 9 décembre.

Pâte destinée à la fabrication des articles de Paris et autres et ses applications. Matthès, représenté par Desnos. B. 106413, du 12 janvier.

Pâte durcissant, dite pâte *Boiseries-anglaises* et ses applications. Magaud, à Vourles (Rhône). B. 107506, du 29 avril. Addition du 22 septembre.

Peinture à l'huile. Perfectionnements dans la fabrication. Hadfield, représenté par Fontenelle. B. 107827, du 26 avril.

Peinture antinitreuse à base de gutta-percha. Decourdemanche, représenté par Dumas. B. 108946, du 23 juillet.

Peinture directe sur toutes espèces d'étoffes ou tissus. Cleis et Comp., représentés par Peuchot. B. 108780, du 6 juillet.

Peinture marine. Emploi de l'acide phénique brut ou rectifié dans la composition des peintures et vernis sous-marins comme préservateur de l'adhérence des mollusques et principalement des herbes marines. Dubois, représenté par Albert. B. 109181, du 21 août.

Peinture par la chromographie murale décorative. Maynard et Oury, rue Sedaine, 37, à Paris. B. 106975, du 27 février.

Peinture sous-marine, pour la conservation des carènes des navires en fer. Guibert, rue de la Grande-Armée, 17, à Marseille. B. 107470, du 30 avril.

Peinture sous-marine, dite *peinture antoxyde*, destinée à empêcher l'oxydation et les dépôts d'herbes et de coquillages sur les coques de navires en fer et doublés de différents métaux, ainsi que sur tous les ouvrages immergés. Julien, rue des Princes, 2, à Marseille. B. 107068, du 1er avril.

Perles en verre. Procédés de décoration et de coloration des perles en verre et d'autres objets similaires. Brianchon aîné, quai Valmy, 201, à Paris. B. 107226, du 13 mars.

Pèse-humidité pour les farines et les grains de toutes espèces. Tabouret, rue Haxo, 88, à Paris. B. 110721, du 17 décembre.

Phosphates de potasse et de soude et superphosphate de chaux. Leur fabrication avec les phosphates naturels. Daudenart, représenté par Thirion. B. 106731, du 8 février.

Phosphore. Perfectionnements dans l'extraction du phosphore et des phosphures de substances contenant du phosphate d'alumine. Towsend, représenté par Lecanu. B. 109398, du 19 octobre.

Phosphore. Procédé et appareils pour sa fabrication. Barbe et Lencauchez, représentés par Thirion. B. 106692, du 5 février.

Photographie. Appareil de poche et d'agrandissement, dit *Micromégas*. Fleury-Hermagès, rue Rambuteau, 18, à Paris. B. 107064, du 4 mars.

Idem. Appareil à faire la photographie en pleine lumière.

Collin, avenue Victoria, 5, à Paris. B. 107987, du 10 mai.

Photographie. Dégradateur photographique. Devillers, rue de Buci, 13, à Paris. B. 107266, du 16 mars.

Idem. Nouvelle peinture. Levy, représenté par Desnos. B. 110444, du 24 novembre. Addition du 30 novembre.

Idem. Perfectionnements dans la production des épreuves photographiques. Sawyer, représenté par Dufrené. B. 107777, du 22 avril.

Idem. Perfectionnements dans les portraits et images photographiques. Lesne, représenté par Desnos. B. 107865, du 29 avril.

Idem. Perfectionnements dans le fixage des couleurs sur des photographies et des dessins ainsi que dans la préparation des surfaces pour les recevoir. Débenham, représenté par Lecanu. B. 106464, du 16 janvier.

Idem. Photomètre applicable à la photographie. Boivin, rue Verte, 66, au Mans (Sarthe). B. 106927, du 17 mars.

Idem. Procédé de peinture photographique, dite *chromophotographie*. Willime, représenté par Alepée, boulevard Voltaire, 124. B. 107320, du 19 mars.

Idem. Procédé photographique direct, sans appareil, par négatif et positif. Buguet et Derenusson, représentés par Albert Cahen. B. 109210, du 14 août.

Idem. Procédé dit *marfitolype*, donnant le coloris aux photographies. Savagnac, rue Jean Burguet, 15, à Bordeaux. B. 110356, du 29 novembre.

Photomètre, dit *photomètre de poche*. Schutte, représenté par Lecanu. B. 108136, du 20 mai.

Phylloxera. *Phylloxericide*. Composition chimique. Bourgois-Rocques, représenté par Humsicker, rue nationale, 43, à Ivry (Seine). B. 107685, du 20 avril.

Idem. Destruction par enfouissement de bois injecté de sulfure de carbone. Rohart, représenté par Barrault. B. 109597, du 13 septembre.

Idem. Destruction. Goudenove, quai Saint-Laurent, 20, à Orléans (Loiret). B. 109750, du 7 septembre.

Idem. Moyen destiné à en arrêter l'extension. Pène, passage du Saumon, 12, à Paris. B. 106848, du 16 février.

Idem. Moyens destinés à guérir les maladies de la vigne causées par le Phylloxera et l'oïdium. Fron, rue de Coulange. 19, à Auxerre (Yonne). B. 106337, du 26 janvier.

Idem. Procédé anti-phylloxerique. Lachat-Guerin, à Villeneuve-sur-Yonne (Yonne). B. 106341, du 29 janvier.

Idem. Procédé destiné à combattre les parasites. Henry et Delboy, rue François Ier, 18. B. 109911, du 12 octobre.

Idem. Procédés et appareils destinés au traitement des vignes atteintes. Cauvy, rue d'Alger, 4, à Montpellier. B. 106929, du 12 mars.

Idem. Procédé pour sa destruction et pour la régénération des engrais et de la terre. Massa, représenté par Armengaud jeune. B. 108130, du 19 mai.

Idem. Procédé pour sa destruction. Duluc, place d'Aquitaine, 18, à Bordeaux. B. 109480, du 8 septembre.

Idem. Remède contre. Chappaz jeune, rue d'Enghien, 6, à Bordeaux. B. 109113, du 17 août.

Idem. Remède contre. Roussier, rue de Paradis, 125, à Marseille. B. 110027, du 19 octobre.

Idem. Sa destruction au moyen d'un appareil permettant de créer d'une manière constante une diffusion de gaz toxiques dans le sein du sol. Monestier, rue Carbonnerie, 1, à Montpellier. B. 106321, du 23 janvier.

Pierre factice à aiguiser. Mallet, à Moissac (Tarn-et-Garonne). B. 107476, du 7 mai.

Pierre ponce. Son application au nettoyage des dents et au moyen de la rendre propre à cet usage. Roy, représenté par Cartier. B. 110224, du 6 novembre.

Pierres artificielles. Perfectionnements apportés aux procédés de production. Carré, rue d'Assas, 24, à Paris. B. 106302, du 2 janvier. — Addition du 31 décembre.

Pierres artificielles. Procédés perfectionnés pour la reconstitution de la pierre de taille. Bally, représenté par Dumas. B. 109242, du 17 août.

Pile électrique. Cerpaux, représenté par Desnos. B. 110564, du 3 décembre.

Piles électriques. Nouveau sel excitant. Chutaux, représenté par Bonneville. B. 106674, du 24 septembre, et batterie électrique, du même. B. 109675, du 24 septembre.

Piles électriques. Perfectionnements. Boulay, représenté par Armengaud aîné. B. 108979, du 28 juillet.

Piles électriques. Perfectionnements. Douce, représenté par Armengaud aîné. B. 106966, du 25 février.

Piles électriques à liquides ou sèches. Gillard, représenté par Armengaud aîné. B. 109981, du 18 octobre.

Piles électriques perfectionnées au bichromate de potasse. Camacho, représenté par Thirion. B. 109638, du 20 septembre.

Piles galvaniques. Perfectionnement dans celles applicables aux usages télégraphiques et autres. Fuller frères, représentés par Leblanc et Pagès. B. 109979, du 20 octobre.

Pilules. Perfectionnements dans les machines à les fabriquer. Berthiot, représenté par Amet, boulevard Montparnasse, 164, à Paris. B. 111462, du 27 novembre.

Pipes. Composition de la matière ou pâte servant à la fabrication des pipes dites *calcinées* ou *imitations d'écume*. Petit, chez Hugo-Bodendick, à Hellemmès-lès-Lille. B. 110024, du 4 novembre.

Plombage anglo-américain. Composition. Labbé, représenté par Armengaud jeune. B. 107662, du 19 avril.

Plombage ou traitement par les sels de plomb, des céréales, des grains, des graines, des plantes, et pour la conservation de tous les végétaux en général, ledit plombage substitué au sulfatage, au vitriolage. Rogé, Poret, Baffoy et Dupré, représentés par Desnos. B. 108135, du 20 mai.

Pommade dite *régénératrice des cheveux*. Mochez (Dlle), représentée par le baron de l'Épine, à Wargnies-le-Petit (Nord). B. 109198, du 24 août.

Porcelaines et faïences. Application nouvelle de blancs reliefs connus, ayant pour résultat d'obtenir sur elles aux feux de mouffle (feu de décoration), des effets de grand feu de four dits *Barbottines* ou *pâte sur pâte*. Delforge, rue des Trois-Couronnes, 47, à Paris. B. 110835, du 28 décembre.

Porcelaines, faïences et poteries. Procédé décoratif à effets nacrés. Faye, représenté par Armengaud jeune. B. 110867, du 31 décembre.

Poudre de mine. Perfectionnements. Muller, représenté par Winck. B. 108004, du 10 mai.

Poudre de mine. Perfectionnements. Courteille, représenté par Desnos. B. 109709, du 25 septembre.

Poudre américaine destinée à teindre en noir les cheveux et la barbe. Aucke et Gauthier, représentés par

Daubreville fils, boulevard de Strasbourg, 60. B. 108645, du 23 juin.

Poudre à mine dite *sable végéto-minéral*. Le Riverend, quai d'Auteuil, 34, à Paris. B. 110644, du 10 décembre.

Poudre minérale désinfectante. Naturellement parfumée. Lapeyre, boulevard de Strasbourg, 38, à Toulouse. B. 108757, du 26 juillet.

Présure. Extrait de présure à l'usage des fromageries. Hansen, représenté par Boll, rue du Mont-Thabor, 10. B. 110671, du 15 décembre.

Procédés et appareils pour le traitement des matières huileuses et graisseuses et pour le recouvrement ou la séparation subséquente de l'huile et des matières huileuses et graisseuses de l'agent employé et de l'agent lui-même en séchant les matières traitées. Bentley, représenté par Meslin et Boffard. B. 10814, du 24 mai.

Produit alimentaire. Stone, représenté par Bonneville. B. 108207, du 28 mai.

Produit explosif, dit l'*hérakline*, destiné à l'exploitation des mines, carrières, etc. Dieckerhoff, représenté par de Lambert, avenue de la Grande-Armée, 81. B. 110206, du 4 novembre.

Produits chimiques. Perfectionnements dans la fabrication du bichromate de potasse et dans celle de l'iodine et de la bromine. Heinzerling, représenté par Thirion. B. 110507, du 29 novembre.

Produits chimiques. Procédé et appareil de fabrication. Vermesch (dame), représentée par Faucheux, rue Servandoni, 9. B. 110196, du 3 novembre.

Purification des liquides. Mackay, représenté par Dufrené. B. 108731, du 9 juillet.

Pyrolignite de fer concentré. Vatinet, représenté par Sinoquet aîné. B. 107254, du 14 avril.

Pyromètre métallique. Huet, représenté par Armengaud jeune. B. 110215, du 6 novembre.

Pyroxile. Perfectionnements dans les produits contenant du pyroxyle ainsi que dans la manière de le préparer. Hyatt frères, représentés par Lecanu. B. 109053, du 31 juillet.

R

Reproduction naturelle de tous genres de marbres et de bois. Duvent, Godat et Comp., représentés par Armengaud aîné. B. 109085, du 3 août.

Résidus de toutes sortes provenant de la distillation des mélasses et autres matières fermentescibles. Leur utilisation. Claudon et Comp., représentés par Desnos. B. 108152, du 22 mai.

Revalescière de Raoul de Benserade. Produit alimentaire. Barlerin, à Tarare (Rhône). B. 106560, du 28 janvier.

Roches. Procédé de décomposition des roches alcalines, feldspathiques, métalliques, etc., et de transformation des sels qui en dérivent. Martin, rue de Sévigné, 29, à Paris. B. 110847, du 29 décembre.

Roches du genre alunite. Procédé de traitement pour en obtenir de l'alun potassique. Société financière de Paris, représentée par Vinck. B. 106853, du 17 février.

Roches feldspathiques. Leur pulvérisation et leur emploi à divers usages. De Belenet, à Vesoul (Haute-Saône). B. 106327, du 27 janvier.

Rouissage chimique des matières textiles, etc. Cuylits-Latour de Kynder et Houpiart-Dupré, élisant domicile chez Leclercq-Libersart, rue Esquermoise, à Lille (Nord) B. 109246, du 2 septembre.

S

Saccharification acide des grains. Perfectionnements apportés. Colani et Kruger, représentés par Sautter. B. 107463, du 31 mars.

Sang. Sa conversion en engrais. Lissagaray, représenté par Weil. B. 109258, du 17 août.

Sang des animaux. Coagulation et désinfection instantanées dans les abattoirs par une double opération mécanique et chimique. Bourgeois jeune, représenté par Guy. B. 110862, du 31 décembre.

Satiné de la peau, rouge hygiénique pour colorer le teint et détruire les efflorescences. Meslin et Boffard, rue Vivienne, 26, à Paris. B. 107933, du 4 mai.

Satinine princesse. Poudre de toilette. Humbert, représenté par Le Blanc et Pagès. B. 107535, du 7 avril.

Savon. Perfectionnement dans sa fabrication. Lombardon, représenté par Bardin. B. 107836, du 27 avril.

Savon. Sa fabrication au moyen de l'électricité. Vildé, représenté par Aussel, rue des Halles, 11. B. 110095, du 26 octobre.

Savon. Sa fabrication par l'électricité. De Meritens, représenté par Armengaud aîné. B. 108001, du 8 mai.

Savon de toilette, dit *savon de mars*. Montegut, rue du Progrès, 83, à Marseille. B. 106250, du 2 janvier.

Savon végéto-minéral. Houet, représenté par Armengaud jeune. B. 109819, du 4 octobre.

Savons. Fabrication rapide. Coinsin, Bordat et Girouard, représentés par Desnos. B. 110075, du 25 octobre.

Savons. Leur fabrication. Fliniaux, représenté par Vitez-Girard, à Lille. B. 109782, du 9 octobre.

Savons de toilette. Leur enrobage héraldique et adhérent. Chardin et Massignon et Pinaud, représentés par Armengaud jeune. B. 108148, du 22 mai.

Savons parfumés ordinaires de Marseille. Souvignet, représenté par Bachelu, rue de l'Hôtel-de-Ville, 49, à Lyon. B. 109630, du 16 septembre. Addition du 2 décembre.

Sel. Procédé de raffinage du sel. Gutton, à Nancy. B. 110146, du 12 novembre.

Sels ammoniacaux. Appareil applicable à leur fabrication par la calcination des matières azotées. Brison, rue des Petites-Écuries, 50, à Paris. B. 106598, du 27 janvier.

Seringues à injections sous-cutanées. Mariaud, rue de l'Ancienne-Comédie, 31. B. 106546, du 25 janvier.

Sérum. Procédé destiné à obtenir la décoloration et la destruction des globules sanguins. Prat, représenté par Armengaud aîné. B. 108705, du 3 juillet.

Silicates de soude et de potasse à base colorante. Leur fixation sur verre et cristal. Dargaud, rue du Landy, 9 et 11, à Saint-Ouen (Seine). B. 106829, du 17 février.

Sirops. Perfectionnements à leur cuite et aux appareils qui s'y rapportent. Lemaire, représenté par Armengaud aîné. B. 107140, du 8 mars.

Sirops de glucose. Procédé de purification. Barbet, rue Saint-Gille, 48, à Abbeville (Somme). B. 109802, du 9 octobre.

Soies teintes. Moyens de développer et d'accroître leur brillant et leur toucher moelleux. Gillet et fils, représentés par Feuillat. B. 107171, du 19 mars.

Soudage des aciers, fers, fils de fer et tôles. Condat aîné, représenté par Armengaud jeune. B. 109244, du 17 août.

Soude et potasse. Perfectionnements dans leur fabrication. Mactear, représenté par Lecanu. B. 106908, du 22 février.

Soudure imperméable et invisible des cuirs pour chaussures avec ou sans couture, des courroies, bois, pierre, plâtre, marbre, etc., dite *soudure Bouchon*. Bouchon, représenté par Bletry frères. B. 106695, du 5 février.

Soufre. Perfectionnements dans les moyens et procédés de distillation du soufre contenu dans les pyrites et autres matières sulfurées. Compagnie des manufactures de Saint-Gobain, etc., représentée par Armengaud aîné. B. 107820, du 28 avril.

Soufre. Procédés d'extraction des minerais par distillation, Ross, représenté par Barrault. B. 100320, du 15 novembre.

Soupe lactée. Aliment-Durieu. Oettli et Comp., représentés par Casalonga. B. 107622, du 14 avril.

Substance nutritive dite *farine-fourrage Barthe*, destinée à l'alimentation des animaux de boucherie et de travail. Barthe et Comp., représentés par Desnos. B. 10791, du 8 mai.

Substances explosives. Nobel, représenté par Armengaud aîné. B. 110549, du 30 novembre.

Sucre Application de l'extrait de bois de châteignier à la fabrication et au raffinage des sueres de betteraves et de cannes. Camichel et Hanriot, représentés par Winck. B. 106928, du 23 février.

Sucre. Conservation du sucre dans le jus de betteraves et de cannes. Desnos, boulevard Saint-Martin, 13, à Paris. B. 109048, du 31 juillet.

Sucre. Emploi de borates de chaux artificiels et naturels dans la fabrication du sucre indigène et colonial, ainsi que dans les raffineries. Klein, représenté par Müller, rue Lafayette, 18. B. 109685, du 24 septembre.

Sucre. Extraction des matières saccharines sous forme de sucre inverti et diverses applications de ce sucre. Maumené, représenté par Moret, quai de Grenelle, 15, B. 108733, du 9 juillet.

Sucre. Extraction du sucre contenu dans les résidus pressés des sucreries-raffineries. Poteau, rue d'Arras, 5, à Douai (Nord). B. 106281, du 15 janvier.

Sucre. Fabrication directe de morceaux réguliers en sucre sans l'emploi des scies ni des machines à couper. Baudouin, rue de la République, 3, à Marseille. B. 108681, du 19 juillet.

Sucre. Méthode d'extraction des jus de la canne à sucre et d'emploi des résidus. Mignon et Rouart, rue Oberkampf, 151. B. 108761, du 10 juillet.

Sucre. Méthode de traitement des jus sucrés et sirops provenant de toute espèce de sucre. Dumas, représenté par Hurard, rue du Rempart de la ligne, 4, à Avignon. B. 107359, du 1er mai. Additions du 3 juillet et 13 octobre.

Sucre. Perfectionnements dans le traitement des solutions saccharines et jus ainsi que dans les matières employées à cet effet. Witthread, représenté par Lecanu. B. 106425, du 14 janvier.

Sucre. Perfectionnements dans le traitement des solutions saccharines pour en séparer la potasse. Gill, représenté par Sautter. B. 106836, du 16 février.

Sucre. Perfectionnements dans sa fabrication. Blair et Turnbull, représentés par Barrault. B. 110827, du 30 décembre.

Sucre. Perfectionnements à la fabrication et modifications aux appareils à carbonates. Nuques et Potez aîné, rue Notre-Dame, 77, à Lille (Nord). B. 107250, du 21 avril.

Sucre. Perfectionnements dans le traitement et la purification du sucre et des matières saccharines, ainsi que dans les appareils. Weinrich, représenté par Thirion. B. 110294, du 10 novembre.

Sucre. Perfectionnements dans les moyens et appareils employés dans la production et la fabrication. Gandolfo et Jarboc, représentés par Desnos. B. 109383, du 28 août.

Sucre. Procédé d'épuration chimique et de décoloration des jus sucrés et d'élimination immédiate des matières organiques et colorantes dans tous les produits liquides et solides. Riffard, élisant domicile chez Corbin, boulevard Malesherbes, 99. B. 106417, du 15 janvier.

Sucre. Procédé d'extraction du sucre des sirops et mélasses par insufflation de gaz spéciaux dans les sirops après la cuite. Piéron, à Avion (Pas-de-Calais). B. 106350, du 29 janvier.

Sucre. Procédé général d'épuration des sucs végétaux et son application à l'extraction du sucre cristallisable. Lionnet, boulevard Pereire, 159, à Paris. B. 110581, du 4 décembre.

Sucre. Système de fabrication de lingots de sucre raffiné sans l'emploi des scies. Société des raffineries de sucre de Saint-Louis, représenté par Baudouin, rue de la République, 3, à Marseille. B. 108540, du 28 juin.

Sucreries. Extraction de l'alcool, du sulfate d'ammoniaque, de la chaux, de l'acide carbonique, des écumes de défécation et de carbonatation, provenant des sucreries Fournier et Plicque, quai de Seine, 2, à Paris (La Villette). B. 107032, du 3 mars.

Suifs. Perfectionnements dans leur traitement. Cook et Hall, représentés par Armengaud aîné. B. 109972, du 21 octobre.

Sulfate d'ammoniaque et autres sels ammoniacaux. Procédé de fabrication par l'azote de l'air. Moerman-Lanburh, représenté par Desnos. B. 108037, du 13 mai.

Sulfates. Perfectionnements dans leur fabrication et dans les appareils destinés à cet effet. Hargreaves, représenté par Lecanu. B. 108793, du 12 juillet.

Sulfates de soude et de potasse. Perfectionnements dans leur fabrication et dans la calcination des carbonates de soude et de potasse. Jones et Walsh, représentés par Sautter. B. 110376, du 18 novembre.

Sulfates de soude et de potasse. Perfectionnements dans les appareils destinés à leur fabrication. Hargreaves et Robinson, représentés par Lecanu. B. 110176, du 30 octobre.

Sulfo-carbonate de potassium et guano du Pérou, pour la destruction du phylloxera et pour le rétablissement des vignes. Dammont, représenté par Morange, boulevard Haussmann, 21. B. 108116, du 20 mai.

Sulfo-carbonates alcalins et polysulfures. Leur préparation au moyen de la pulvérisation des roches naturelles. Menier, représenté par Armengaud aîné. B. 108104, du 15 mai. Addition des 27 mai, 31 mai et 4 juin.

Sulfure rouge de mercure. Procédé de fabrication. Grawitz, rue de Marainville, Saint-Maur-les-Fossés (Seine). B. 106405, du 13 janvier.

Superphosphate de chaux et fabrication des engrais azotés. Perfectionnements. Giebermann, représenté par Lecanu. B. 106506, du 21 janvier.

T

Tannage. Perfectionnements dans le traitement des peaux destinées au tannage. Granville et Timmis, représentés par Fontenelle. B. 109384, du 28 août.

Tannage des cuirs, peaux, fils, tissus, etc. Emploi de nouvelles substances végétales. Masurier, Lejeune et fils, représentés par Armengaud jeune. B. 109990, du 19 octobre.

Tannage expéditif des peaux et des cuirs. Delhort, boulevard Gazzino, 57, à Marseille. B. 109944, du 26 octobre.

Teinture. Procédé de teinture en noir d'aniline. Coquillion, rue de la République, 65, à Rouen (Seine-Inférieure). B. 106931, du 10 mars.

Teinture. Procédés de teintures, de mordançage et d'épaillage simultanés sur toutes étoffes de laine ainsi que sur la laine en poil et en déchets ou chiffons contenant des matières végétales. Grison, à Lisieux (Calvados). B. 110574, du 14 décembre.

Teinture. Procédé d'application en teinture du coton en bleu foncé cuivré, en brun foncé cuivré, en noir grand teint avec le sulfate d'aniline, oxydé sur le coton par le chlorate de potasse et le chromate de potasse rouge mélangés. Leriche, boulevard de Pont-l'Evêque, à Lisieux. B. 109193, du 23 août.

Teinture. Procédé préparatoire des matières textiles (laine, toile, coton, chanvre, lin et autres) avant teinture sur cuve, procédé procurant une économie notable d'indigo. Schmidt, représenté par Thomassin, 22, rue Michel-Lecomte. B. 109598, du 13 septembre.

Teinture. Procédé de teinture des fourrures. Mathias, rue de Châlons, 40, à Paris. B. 110018, du 22 octobre.

Teinture. Procédés et moyens de traiter en teinture les soies dites *trames simples* et autres. Gillet et fils, représentés par Feuillat. B. 109718, du 29 septembre.

Teinture des tissus de soie. Procédé de Petit-Didier, représenté par Armengaud aîné. B. 107146, du 10 mars.

Teinture en noir sur tissus mélangés. Laîné-Paillard et Comp, représentés par Desnos. B. 108358, du 15 juin.

Teinture et impression. Perfectionnements. Sellon et Pinkney, représentés par Thirion. B. 108538, du 24 juin.

Teinture et impression. Procédé et moyens d'application sur coton des couleurs grand teint dit *genre Andrinople*. Godin, représenté par Desnos. B. 108990, du 23 juillet. Addition du 18 août.

Teinture et impression-mordant. Gonin, représenté par Desnos. B. 109421, du 30 août.

Teinture noire concentrée sous forme de tablettes, pains, blocs, etc. Roussel et Gervais, représentés par Desnos. B. 210321, du 13 novembre.

Télégraphes électriques. Perfectionnements. Atlan et Brown, représentés par Lecanu. B. 107716, du 21 avril.

Télégraphes électriques. Perfectionnements. Muirhead, représenté par Sautter. B. 109823, du 4 octobre.

Télégraphes électriques autographiques. Perfectionnements. Sawyer, représenté par Desnos. B. 107976, du 7 mai.

Télégraphes électromagnétiques à courants d'induction et aux appareils pour produire des courants. Boyle, représenté par Bonneville. B. 108582, du 30 juin.

Thermo-cautère. Mode et système d'appareils de combustion permettant d'obtenir séparément et simultanément de la chaleur et de la lumière, etc. Docteur Paquelin, représenté par Desnos. B. 110514, du 29 novembre.

Thermomètre métallique applicable aux observations therminiques, médicales, à la chimie théorique et industrielle, à la météorologie et à la botanique, son avec indications libres, soit *a maxima* ou *a minima* Tremeschini et Comp., passage Feuillet, 13, à Paris. B. 109634, du 17 septembre.

Trempe du verre. Procédé Meusel, représenté par Thirion. B. 110709, du 15 décembre.

V

Vaporisage des toiles teintes, peintes ou imprimées, ou moyen de fixer et de développer les couleurs sur tissus. Perfectionnements. Thierry-Mieg, représenté par Desnos. B. 106687, du 2 février. Addition du 26 avril.

Vases servant à contenir le poison. Caterson, représenté par Armengaud aîné. B. 108481, du 19 juin.

Veau megès lustré. Bauerfeind, représenté par Veyrat, rue Lafayette, 83 *bis*. B. 110495, du 2 décembre.

Vélin factice. Chassel, à Mirecourt (Vosges). B. 110200, du 16 novembre.

Velours caoutchouc. Renard, à Paris, rue Maubeuge, 12, B. 107644, du 12 avril.

Vermine domestique. Procédés et produits chimiques propres à opérer sa destruction radicale. Lœser frères, représentés par Desnos. B. 110706, du 16 décembre.

Vermout et champagne mousseux. Système de fabrication. Bousquet et Chabry, à Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme). B. 106494, du 14 janvier.

Vernis. Perfectionnements dans les vernis et dans les compositions destinés à revêtir la carène des navires. Zingler, représenté par Sautter. B. 107881, du 30 avril.

Vernis, huiles, siccatifs, etc. Perfectionnements dans les procédés et appareils employés pour la fabrication. Lefebvre frères et Comp., représentés par Armengaud aîné. B. 109390, du 27 août.

Verre. Application du verre filé et tissé, tressé ou natté à la fabrication d'articles de vêtements et notamment d'ornements décoratifs pour confections, ceintures, etc. Petit, représenté par Albert Cahen. B. 108704, du 5 juillet.

Verre. Fabrication du verre, du cristal et des objets recouverts d'un émail quelconque. Jacquand, quai de la Pêcherie, 3, à Lyon. B. 110148, du 9 novembre.

Verre. Perfectionnements apportés à sa trempe. Boistel et Léger, rue de Châteaudun, 11, à Paris. B. 107127, du 4 janvier. Additions du 12 février et du 21 décembre.

Verre. Perfectionnements dans le matériel de verrerie. Legras, représenté par Sautter. B. 108860, du 17 juillet.

Verre carburé. Sa fabrication. Mot, rue d'Allemagne, 29, à Paris. B. 107278, du 13 mars.

Verre dit *vulcain*. Perfectionnements dans le traitement ainsi que dans les appareils. Pieper, représenté par Lecanu. B. 107512, du 2 avril. Addition du 9 août.

Verre durci. Procédé pour l'obtenir. Gerike, à Paris, passage Violet. Hôtel-Violet. B. 107502, du 2 avril.

Verre recuit et procédé qui s'y rattache. Korshunoff, représenté par Armengaud aîné. B. 109055, du 2 août.

Verrerie et cristallerie. Système de presse pour leur fabrication. Riedlin, représenté par Jeannetot, Impasse des Célestins, 5. B. 107451, du 26 mars.

Viande. Moyen de la conserver fraîche. Von Sawiczewsky et Achtelsletter, représentés par Desnos. B. 110129, du 30 octobre.

Viande végétale. Produit alimentaire. Laporte, rue des Amidonniers, 41, à Toulouse. B. 106478, du 12 février.

Vimonastérienne. Eau et pommade. Colin, représenté par Autier. B. 107593, du 10 avril.

Vinaigre. Ensemble de moyens appliqués à sa fabrication. Zurlinden et Comp., représentés par Casalonga. B. 110492, du 25 novembre.

Vinasses. Leur application à la fabrication du cirage et de l'encre d'imprimerie. Billet et Michel, représentés par Armengaud jeune. B. 106362, du 11 janvier. Addition du 1er avril.

Vins. Instrument dit *éprouvette bijou*, destiné à reconnaître instantanément si les vins sont naturels ou colorés artificiellement. Marchetti et Boudou, boulevard Ornano, 37, à Paris. B. 108562, du 29 juin.

Vins. Perfectionnement dans le traitement des vins. Lemaître, représenté par Brandon, rue Gaillon, 13. B. 109915, du 12 octobre.

Volcane. Lave artificielle. Matière fusible au feu se composant de substances autres que les asphaltes et les bitumes. Lutrand et Tandon, à Magalas (Hérault). B. 107577, du 10 mai.

Z

Zinc. Procédé propre à le durcir. Baignol et Farjou et Delpierre, représentés par Legrelle-Fagniez, à Arras. B. 109704, du 25 septembre.

Zinc. Traitement des substances naturelles artificielles contenant le zinc combiné à l'oxygène. Rivière de la Souchère, boulevard Notre-Dame, 3, à Marseille. B. 109134, du 20 août.

Additions

FAITES EN 1875 A DES BREVETS ANTÉRIEURS A 1875.

Acide acétique, acétates et méthylènes. Fabrication simultanée. Bernard. Additions des 13 février et 19 octobre au B. 105843.

Acide carbonique. Aspiration et insufflation de ce gaz dans les jus de betteraves déféqués, etc. Nugues et Potezaine. Addition du 3 mars au B. 102571.

Acide phénique. Ses applications. Jouanne. Addition du 25 août au B. 104738.

Acier. Perfectionnements dans sa fabrication et dans celle des fours employés. Siemens. Addition du 15 juillet au B. 104948.

Alcools. Leur rectification, nettoyage préparatoire, expulsion des éthers. De Beaurepaire. Addition du 20 février au B. 101921.

Ammoniaque. Traitement des eaux ammoniacales. Chevalet. Additions du 19 mai et du 25 septembre au B. 96525.

Béton bitumineux et composition schisto-asphaltique. Sebille. Addition du 3 février au B. 93305.

Blanc pour peinture ou céruse lithophone. Léger. Addition du 27 janvier au B. 101741.

Blanchiment et avivage des glaces métallisées. Lenoir. Addition du 11 décembre au B. 101834.

Briques et carreaux. Composition pour leur fabrication. Schneur et de Byrowski. Addition du 26 février au B. 104158.

Briquet électrocatalytique. Voisin et Dronier. Addition du 3 juin au B. 102182.

Cire pour meubles et parquets. Jouteau. Addition du 24 mai au B. 103485.

Combustibles gazeux. Perfectionnements aux procédés de production, de combustion et d'emploi. Muller et Pichet. Addition du 23 février au B. 101610.

Composition remplaçant le goudron pour les bouteilles à vin mousseux et autres récipients. Haunet. Addition du 4 mars au B. 104936.

Conservation des bois par injection. Rogé, Poret, Baffoy et Dupré. Addition du 23 janvier au B. 105181, du 23 janvier.

Conservation des substances alimentaires. Gorges. Addition du 11 février au B. 105657.

Désinfectant dit *pâte odorivore*. Égasse. Addition du 26 mai au B. 103646.

Destruction des insectes nuisibles. Fabrication de gaz, vapeurs ou liquides délétères. Paillard. Addition du 18 janvier au B. 104520.

Destruction des insectes, rougeurs, champignons, etc. Jobard. Addition du 13 mars au B. 105529.

Eau de javel. Essence d'eau de javel. Cotelle. Addition du 28 au B. 99644.

Eau de javel à la vapeur. Fabrication. Cadet. Addition du 4 juin au B. 105352.

Ebullioscopes ou instruments à déterminer la richesse alcoolique des liquides. Malligaud. Additions des 8 et 11 mai au B. 102829.

Encaustique des armes, métaux, vernis, etc. Les sieurs Chevalier. Additions des 22 janvier et 30 avril au B. 101760.

Enduit pour la conservation des bois, des métaux, des tissus, etc. Des Pomeys. Addition du 16 janvier au B. 104237.

Engrais. Pezeyre. Addittion du 21 janvier au B. 103820.

Engrais antiphylloxérique. Sensfelder. Addition du 13 novembre au B. 105013.

Epaillage chimique des draps, etc. Delamarre fils et Comp. Addition du 20 décembre au B. 102223.

Extraction de l'essence de goudron minéral et autre de l'alcool des matières en produisant. Mennesson-Lebon. Addition du 14 janvier au B. 103817.

Fécule de pommes de terre. Perfectionnements. Chauvet. Addition du 3 avril au B. 105976.

Fer et acier. Perfectionnements. Siemens. Addition du 5 juillet au B. 97810.

Filtres-Presses et leurs applications. Faucheux. Addition du 27 janvier au B. 104893.

Fonte lisse et brillante. Collignon. Addition du 25 mai au B. 103345.

Froid. Perfectionnements aux appareils à le produire. Mignon et Rouart. Addition du 24 décembre au B. 103818.

Froid. Production artificielle. Faure. Addition du 7 juin au B. 103508.

Galénine. Produit dérivé du sulfure de plomb et application aux usages du blanc de céruse et du minium. David. Addition du 24 février au B. 102234.

Gaz d'éclairage. Appareil de fabrication locale. Dennery. Addition du 5 avril au B. 102124.

Générateur solaire. Mouchot. Addition du 1er octobre au B. 92474.

Glace. Fabrication industrielle. Toselli. Addition du 18 mai au B. 81356.

Glaces. Procédé électro-chimique activant leur métallisation. Loremy. Addition du 6 avril au B. 106125.

Huiles. Épuration et raffinage. Allaire. Addition du 13 janvier au B. 99836.

Huiles pyrogénées. Distillation des résines et fabrication des huiles pyrogénées. Senac frères. Addition du 11 mai au B. 103300.

Hydrocarburation ou pétrolisage de la tourbe. Friry. Addition du 6 mars au B. 102533.

Hydrogène (gaz). Sa fabrication. Moreau et Lebel. Addition du 9 juillet au B. 99196.

Insecticide. Fougerat. Addition du 16 septembre au B. 105126.

Insecticide liquide. Fichet. Addition du 24 février au B. 96028.

Incombustibilité et imperméabilité du bois. Folacci. Addition du 9 novembre au B. 106080.

Machine dynamo-électrique pour obtenir les métaux alcalins, alcalino-terreux et autres. Loutin. Addition du 6 janvier au B. 104379.

Manganèse. Utilisation de ses résidus. Société anonyme de l'éclairage au gaz, de Marseille. Additions des 26 mai et 18 août au B. 105310.

Minium de plomb par les litharges. Fabrication. Beck. Addition du 22 juin au B. 105580.

Noir d'aniline. Sa production sur tissus, en pâte et en poudre comme couleurs. Grawitz. Addition du 29 avril au B. 105130.

Photographie. Perfectionnements au procédé pour l'impression protographique aux encres grasses. Despaquis. Addition du 30 mars au B. 105161.

Phylloxera. Destruction. Marquez. Addition du 30 août au B. 104477.

Phylloxera. Destruction. Rohart. Addition du 6 août au B. 105078.

Phylloxera. Liquide destiné à le combattre. Mizermon. Addition du 11 août au B. 104348.

Phylloxera. Poudre insecticide. Engrais. Guérin et Majollier. Addition du 24 février au B. 102301.

Phylloxera. Sa destruction par l'emploi de la gomme arabique et du verre pulvérisé. Addition du 14 mai au B. 104413.

Phylloxera et oïdium. Leur destruction. Fougerat. Addition du 9 mars au B. 105126.

Phylloxera, oïdium, pucerons, etc. Produit pour leur destruction. Bertrand et fils. Addition du 6 août au B. 104920.

Pierres artificielles et meules. Fabrication avec émeri, silex et verre, etc. Feningre. Addition du 23 février au B. 100177.

Pile galvanique à deux liquides. Trouvé. Additions des 4 et 8 février au brevet 101156.

Poudre pour démolition des rochers et autres corps durs. Cazé. Addition du 18 février au B. 103473.

Préparations nutritives. Reynoso. Addition du 16 mars au B. 101512.

Produits alimentaires. Gannal. Addition du 27 février au B. 105655 et du 12 juin au même.

Puddlage du fer. De Meckenstein. Addition du 20 février au B. 100353.

Pyrites. Leur grillage. Compagnie Saint-Gobain, etc. Addition du 13 mai au B. 104138.

Pyrotechnie. Composition pour feux, signaux. Lamarre. Addition du 30 janvier au B. 93638.

Sels ammoniacaux. Carbonates et bicarbonates alcalins. Leur production économique dans les distilleries, etc. Faucheux. Addition du 27 janvier au B. 102956.

Silice gélatineuse, acide silicilique et application. Maussier. Addition du 3 mai au B. 95846.

Soufre. Traitement des minerais de soufre. Dubern. Addition du 7 avril au B. 105093.

Stick-Lack. Perfectionnements dans la fabrication des produits qui en sont extraits. Ruinet et Maurin. Addition du 7 septembre au B. 104911.

Sucre. Cristallisation méthodique par refroidissement instantané. Wackernie. Addition du 26 mars au B. 102183.

Sucre. Épuisement méthodique des écumes de sucrerie et de raffinerie, etc. Corbin. Addition du 28 janvier au B. 102628.

Sucre. Fabrication. Société anonyme de raffinerie parisienne. Addition du 13 septembre au B. 99156.

Sucre. Perfectionnements dans la fabrication. Lebée. Addition du 24 mars au B. 93967.

Sucre de betteraves. Perfectionnements dans sa fabrication. Lebée. Addition du 27 mars au B. 93967.

Sucre de canne. Perfectionnements dans sa fabrication. Reynoso. Addition du 17 avril au B. 104057.

Sulfure de calcium. Fabrication économique. Coignet, père et fils. Addition du 1er juin au B. 101595.

Tan. Carbonisation et dessiccation du tan et produits qui en sont extraits. Honnay. Addition du 7 mars au B. 104078.

Tannage des cuirs par l'électricité. Méritens. Addition du 17 mars au B. 104288.

Teinture. Procédés de teinture des matières animales et végétales mélangées, sur draps et autres étoffes. Grison. Addition du 10 mai au B. 87540. Application de teinture pour les étoffes à fouler. Addition au B. 105528.

Télégraphe électrique. Perfectionnements aux appareils. Siemens et Halske. Addition du 16 mars au B. 99829.

Velours. Perfertionnements à leur fabrication. Wattinne et Roeltger. Addition du 15 septembre au B. 97814.

Verre. Trempe du verre plat ou façonné. Royer de La Bastie. Addition du 4 juin au B. 104454. — Fours, cuves et outillages pour la trempe du verre. Addition du 12 juin.

Verres à dessin tulle avec teintes colorées multiples. Additions des 12 et 20 mai au B. 103434.

Vigne et autres végétaux. Destruction de leurs parasites. Pourché. Addition du 11 mai au B. 97671.

LES DERNIERS PROGRÈS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. Hofmann.)

Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, 1876, livraisons de janvier, p. 28; février p. 99; mars, p. 228; avril, p. 398; mai, p. 461; juin, p. 554; juillet, p. 706; août, p. 794; septembre, p. 909, et octobre, p. 1025.

Les composés du silicium

Par le docteur Rud. Biédermann
Préparateur au laboratoire de l'Université de Berlin.

Parmi les corps bruts naturels que l'industrie humaine transforme pour les approprier à divers usages, le groupe des composés du silicium est un des plus nombreux et des plus variés. Cette variété ne provient pas seulement de la diversité des métaux qui sont combinés à l'acide silicique (le silicium se présente toujours, dans la nature, en combinaison avec l'oxygène, c'est-à-dire à l'état d'acide silicique); elle est due aussi aux différences que présente, dans sa constitution, cet acide lui-même. Bien que, pour la préparation industrielle des silicates, le chimiste, dans la majorité des cas, n'ait pas à se préoccuper de ces différences, il est néanmoins utile d'accueillir tout effort qui tend à projeter quelque lumière sur la structure intime des combinaisons silicées; car tout ce qui augmente notre connaissance de la nature nous aide à étendre notre empire sur elle. Cette considération nous détermine à commencer par quelques mots sur la constitution des silicates, dont la variété est si remarquable.

Le caractère tétratomique du silicium et son analogie avec le carbone, bien évidents par ses propriétés élémentaires et par l'existence de ses trois modifications allotropiques correspondant à celles du charbon (charbon amorphe, graphite, diamant), sont surtout manifestes dans ses combinaisons.

Le silicium se combine avec 4 atomes d'hydrogène pour former le gaz hydrosilicique; avec 4 atomes de fluor, il fournit le gaz fluorure de silicium. Le chlorure de silicium a pour formule $SiCl^4$; on connaît un siliciure, $SiHCl^3$, analogue au chloroforme, un acide silicoformique $HSiO.OH$, le leucone, et un grand nombre d'autres combinaisons dans lesquelles la tétratromicité du silicium est évidente.

D'après cela, l'existence d'une combinaison hydroxylée, d'un acide $Si(OH)^4$, bien que son analogue carboné n'existe pas, est très-probable. On admet, non sans raison, sa présence dans la solution aqueuse de l'acide silicique, et dans le précipité gélatiniforme qui se forme lorsqu'on décompose un chlorure de silicium par l'eau, ou lorsqu'on traite par un acide une solution de silicate alcalin. Mais cet acide ne peut pas être isolé, à cause de sa tendance extrême à former des anhydrides.

On obtient un premier anhydride en retirant 1 molécule d'eau à 2 molécules $Si(OH)^4$. Il se forme alors un acide hexabasique de la constitution suivante :

$$OH - \underset{\underset{OH}{|}}{\overset{OH}{|}}{Si} - O - \underset{\underset{OH}{|}}{\overset{OH}{|}}{Si} - OH,$$

et que Ebelmen a préparé par l'action de l'air humide sur l'éther éthylique de l'acide silicique.

Si l'on retire 1 molécule d'eau à 1 molécule $Si(OH)^4$, on a un second anhydride, qui est un acide bibasique de la composition $Si(OH)^2 = Si\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$. Il a été produit, par Graham, en

évaporant dans le vide l'acide silicique pur obtenu par dialyse. Par analogie avec l'acide phosphorique, qui se comporte d'une manière toute semblable, on a donné à ces trois acides les noms d'*orthosilicique, parasilicique* et *métasilicique*. L'acide métasilicique, dont la constitution est celle de l'acide carbonique qui forme les carbonates, est celui qui se trouve le plus fréquemment dans les silicates. Enfin, lorsque l'acide orthosilicique perd 2 molécules d'eau, il se forme de l'anhydride silicique (SiO^2), c'est la silice. Par la calcination, tous les acides se transforment en silice, laquelle, comme on sait, est répandue à profusion à la surface du globe.

Les combinaisons si nombreuses de l'acide silicique, qui sont presque aussi multipliées que celles des acides organiques, car elles forment la plus grande partie de tous les minéraux existants, ne peuvent être classées toutes d'après les trois acides dont il vient d'être question. Quelles autres variétés d'acide silicique contiennent donc encore les silicates?

On peut imaginer la formation d'anhydrides, en supposant qu'une ou plusieurs molécules d'acide orthosilicique perdent 1 un ou plusieurs molécules d'eau. Il est ainsi possible de déduire un grand nombre d'hydrates de silicium, auxquels Wurtz (1), qui a le premier émis cette théorie des silicates, a donné le nom générique d'*acides polysiliciques* et qu'il a appelés acides *mono, di, trisiliciques*, etc., suivant qu'ils renferment un, deux, trois, etc., atomes de silicium.

Nous pouvons ainsi construire, par exemple, les acides suivants :

$$2Si(OH)^4 - H^2O = (OH)^3Si - O - Si(OH)^3 = \underbrace{Si^2H^6O^7}_{\text{Acide parasilicique.}}$$

$$2Si(OH)^4 - 2H^2O = (OH)^2Si\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Si(OH)^2 = Si^2H^4O^6$$

$$2Si(OH)^4 - 3H^2O = (OH) - O - Si - O - Si - O - (OH) = Si^2H^2O^5$$

$$3Si(OH)^4 - 2H^2O = (OH)^3\,Si - O - Si(OH)^2 - O - Si(OH)^3 = Si^3H^8O^{10} \quad \text{etc.}$$

Ces acides polysiliciques sont composés d'après la formule générale $mSi(OH)^4 - nH^2O$. Or, s'il est permis de remplacer, dans cette formule, m et n par des nombres arbitraires, il sera facile de construire, d'après ce schéma, pour chaque silicate naturel l'acide silicique correspondant, de même que des acides ainsi formés, on pourra déduire tous les silicates possibles et impossibles. Par conséquent, cette hypothèse n'aide pas beaucoup à connaître la constitution des silicates, d'autant plus qu'aucun des acides siliciques admis n'est connu dans la réalité.

Des travaux importants ont été publiés sur la nature des silicates. M. Tchermak (2) a étudié la constitution du feldspath. Tout récemment, M. Haushofer (3) a expliqué la composition des silicates d'après les principes de la chimie moderne.

Il prend pour point de départ l'acide métasilicique, qui est le plus fréquent dans les silicates et qui forme des sels correspondant aux carbonates, $Si\overset{''}{R}O^3$ (enstatite). En ajoutant $\overset{''}{R}O$ et $2\overset{''}{R}O$, il arrive de ces sels normaux aux silicates bibasiques et tribasiques :

$$\underbrace{\overset{''}{R}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Si\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\overset{''}{R}}_{\text{Olivine.}} \qquad \text{et} \qquad \underbrace{\overset{''}{R}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Si\left\{\begin{matrix}O-\overset{''}{R}\\O-\overset{''}{R}\end{matrix}\right\}O}_{\text{Chondrodite.}}$$

(1) Wurtz. *Leçons de chimie philosophique.*

(2) Tchermak. *Die Feldspathgruppe. Berichte der Wiener k. Academie*, Bd. L. S. 58. — Tchermak. *Die Aufgaben der Mineralchemie* (les problèmes de la chimie minérale) *in Mineralogische mittheilungen*, 1871, 2e fascicule, p. 93. — Comparer aussi V. von Wartha, *Ueber die Formulirung der Silicate* (*Berichte der ungarischen Akademie der Wissenschaften*, 1868).

(3) Haushofer. *Die Constitution der natürlichen Silicate*, Brunswick, 1874.

En ajoutant SiO^2, il obtient le bisilicate :

$$Si^2RO^5 = \left\{ \begin{matrix} O - Si - O \\ \quad\quad | \\ \quad\quad O \\ \quad\quad | \\ O - Si - O \end{matrix} \right\} R''$$

(dans la pétalite, la sphène et l'eudialyte).

Ces silicates se combinent entre eux et s'unissent, en outre, à l'état de multiples, à des groupes d'atomes de la forme SiO^2, R'^2O, $R''O$, $(R^2)''O^3$.

A l'aide de cette hypothèse, qui s'appuie sur des faits nombreux, et en groupant convenablement les atomes, on parvient à des formules qui expriment, avec une grande vraisemblance, la composition des silicates. Dans l'application de cette méthode, il faut aussi tenir compte des valeurs particulières des parties constituantes, avoir égard à la symétrie et à la simplicité de l'expression graphique, à la fixité de certains radicaux qui ne se décomposent pas pendant les transformations, et enfin à la propriété des corps isomorphes de se substituer les uns aux autres.

Les silicates naturels anhydres sont, en majeure partie, fusibles, mais insolubles et inattaquables par tous les acides, à l'exception de l'acide fluorhydrique. Un certain nombre de silicates hydratés, c'est-à-dire renfermant HO, tels que la serpentine, le kaolin, ainsi que la classe des zéolithes, sont plus ou moins altérés par les acides et s'y dissolvent en abondonnant de la silice gélatineuse.

L'anhydride silicique SiO^2 existe dans la nature à l'état cristallisé et amorphe. Cristallisé, il constitue le sable, le quartz, le cristal de roche, l'améthyste. L'anhydride amorphe est connu sous les noms de *calcédoine*, d'*agate*, de *silex*. L'opale n'est pas formée par de l'acide silicique, comme on l'a cru jusqu'à présent; elle se compose d'anhydride et d'eau, celle-ci est en proportion variable. La silice et le silex en poudre, surtout lorsqu'ils ont été exposés à une chaleur intense, se dissolvent facilement dans les alcalis caustiques.

Parmi les silicates artificiels, ceux à base alcaline sont seuls solubles dans l'eau. Les métasilicates de sodium et de potassium, Na^2Si^3, K^2SiO^3, s'obtiennent en faisant fondre ensemble des quantités équivalentes de silice et de carbonate alcalin. Ces corps sont déliquescents; leur dissolution aqueuse a une réaction alcaline. On peut préparer une solution de cette nature en faisant bouillir, en quantités équivalentes, de la silice amorphe avec une solution fortement alcaline. On connaît aussi des orthosilicates et des parasilicates alcalins.

Les silicates alcalins peuvent fixer un excès de silice; ils forment alors le corps que l'on appelle *verre soluble*. On prépare ce dernier en fondant un excès de silice, du sable ordinairement, avec un carbonate alcalin; le plus souvent on prend des quantités telles qu'il y ait 4 équivalents SiO^2 pour 1 équivalent K^2O.

Le silicate artificiel le plus important est celui qui constitue le verre, substance amorphe et parfaitement transparente, et qui, en outre, jouit de la propriété caractéristique autant que précieuse de passer par l'état plastique avant de fondre.

Le verre est un mélange, en proportions très-variables, de silicate de potassium ou de sodium avec du silicate de calcium ou de plomb; souvent il renferme aussi du silicate de magnésium, de baryum, d'aluminium et d'autres métaux.

Un silicate non moins important, c'est le silicate d'aluminium, qui constitue la principale matière première dans l'industrie des porcelaines et des poteries.

Relativement aux applications du silicium et de ses composés, il n'y a que peu de chose à dire sur le corps simple lui-même. Sa parenté avec le carbone apparaît dans la manière toute semblable dont il se combine avec certains métaux ou dont il s'y dissout pendant leur fusion.

Il s'unit facilement à l'aluminium, au zinc, au fer, au manganèse, au cuivre, au platine, et difficilement au plomb.

Dans l'aluminium et le zinc fondus, il se dissout comme le charbon dans le fer et il s'en sépare, par le refroidissement, à l'état cristallisé; dans l'aluminium, ce sont des cristaux graphitoïdes; dans le zinc, ils sont analogues au diamant.

Le fer forme avec le silicium des masses aussi dures que la fonte et l'acier; $^1/_2$ pour 100 de silicium rend le fer très-difficile à limer et à marteler.

Les combinaisons du silicium avec le cuivre fournissent des métaux particuliers que Caron et Deville ont appelés *aciers de cuivre.* Celui avec 12 pour 100 de silicium est blanc comme le bismuth, très-dur, fragile, plus fusible que l'argent.

Le cuivre, combiné avec 4.8 pour 100 de silicium, est un métal d'une belle couleur de bronze clair, fusible comme le bronze ordinaire, un peu plus dur que le fer, mais aussi malléable que lui; il est, en outre, très-ductile et donne un fil qui est au moins aussi résistant que le fil de fer.

Le siliciure de *manganèse* a la couleur de la fonte blanche; il est dur, très-cassant, peu altérable à l'air, moins fusible que le manganèse pur et susceptible de poli. Brunner et Wœhler en ont préparé des échantillons avec des doses de silicium s'élevant jusqu'à 13 pour 100.

Le *platine* se combine avec le silicium au moment où celui-ci sort d'une combinaison, par exemple, lorsqu'on calcine fortement l'acide silicique avec du charbon. Le métal devient terne, dur et cassant, fait à noter pour l'emploi des creusets de platine (1).

La présence du silicium dans le *fer* y produit des modifications importantes. L'acier préparé avec ce fer est plus dur et plus cassant; il est aussi moins résistant, si le silicium y est en quantité tant soit peu notable. Dans la fonte, il n'a jamais d'inconvénient. Dans la fonte blanche, la proportion du silicium dépasse rarement $^1/_2$ pour 100; la fonte grise en contient 3 et jusqu'à 13 pour 100. Des quantités plus fortes sont nuisibles. Les moulages formés avec une fonte très-chargée de silicium se prêtent mal au travail des outils; une telle fonte est aussi difficile à affiner, et elle fournit un fer cassant à froid.

Pour la fabrication de l'acier, au contraire, une fonte très-silicée est avantageuse. La fonte blanche, aussitôt qu'on en charge l'appareil, donne lieu à un dégagement vif et abondant d'oxyde de carbone qui s'échappe par soubresauts violents; la présence de beaucoup de silicium, en rendant l'oxydation plus lente, prolonge la période de scorification, et l'opération s'effectue d'une manière uniforme et sans secousses.

D'après Samson Fordan, on obtient une fonte très-riche en silicium, *fonte glacée,* en opérant dans les conditions suivantes :

1° Une marche du four lente et très-chaude, une chaleur intense est nécessaire pour que la combinaison du silicium avec la fonte puisse s'effectuer (ces alliages fondent plus difficilement que les fontes simplement carburées); l'opération doit être lente afin que la séparation de silicium, qui s'opère en présence du charbon et du fer, soit suffisamment abondante;

2° Beaucoup de silice et en même temps aussi une très-grande quantité d'alumine dans la masse sur laquelle on opère.

Il ne faut pas qu'il y ait trop de chaux qui, en vertu de son affinité pour la silice, en entraverait la réduction; la présence d'alumine en quantité suffisante a pour but de neutraliser encore davantage l'action basique de la chaux, avec laquelle l'alumine, jouant le rôle d'acide, forme des aluminates.

Les autres détails sur le fer silicé sont du domaine de la métallurgie du fer.

Le silicium, à l'état de corps simple ou allié aux métaux, ne joue, nous venons de le voir, par ses applications industrielles, qu'un rôle secondaire; il n'en est pas de même de sa combinaison oxygénée, l'*acide silicique* ou *silice,* qui, au contraire, occupe un rang prédominant parmi les matières les plus importantes sur lesquelles s'exerce l'activité de l'industrie.

L'emploi de la silice pure, sous forme de quartz, de sable blanc, de silex, dans la fabrication du verre et de la porcelaine, ainsi que son usage pour la préparation de cette puissante substance explosive que l'on appelle la *dynamite,* — pour ce dernier usage, la silice,

(1) Comparer *Ueber Siliciummetalle, Stœelzel. Die Metallurgie,* dans *Handbuch de chemischen Technologie,* par Bolley.

sous forme de terre d'infusoires, est imbibée de nitroglycérine, — n'ont besoin que d'être rappelés ici.

On sait également que l'opale, l'améthyste et autres minéraux formés par de la silice plus ou moins pure, sont des pierres très-recherchées pour la bijouterie. Pour le chimiste en particulier, les mortiers à broyer, qui sont faits en calcédoine et en agate, sont des instruments fort utiles. Au siége principal de cette industrie, dans la petite ville d'Oberstein, duché de Birkenfeld, il se fabrique depuis peu, chez M. Herm. Stein, un objet également très-utile dans un laboratoire : ce sont des poids en cristal de roche, travaillé avec beaucoup de soin, de 50 grammes à 0gr.1. L'origine du polissage de l'agate, à Oberstein et à Idar, remonte aux premiers siècles du moyen âge. Vers 1834, les sources indigènes étant presque épuisées, cette industrie reçut une impulsion nouvelle par l'importation de pierres du Brésil.

En 1872 et 1873 il fut vendu, dans chacune de ces localités, pour plus de 775,000 francs de pierres brutes. Le trafic annuel peut être évalué à 7 millions $^1/_2$ de marks (1).

Ces polisseries se sont signalées par leur habileté à l'Exposition de Vienne. Elles ont exposé une boule en cristal de roche, parfaitement sphérique, de 22 centimères de diamètre et d'un poids de 16 kilogrammes. C'est la plus grande sphère qu'on ait produite avec cette matière.

Dans ces derniers temps, on a appris à rendre plus vives les couleurs des agates et même à les changer. Ainsi, les agates et les cornalines jaunes ou grises peuvent être transformées, par le simple chauffage, en cornalines rouges. L'oxhydrate de fer qu'elles renferment est changé par la chaleur en oxyde de fer. Parfois, avant de procéder à la calcination, on fait digérer les pierres dans du nitrate de fer. Une digestion prolongée dans de l'acide chlorhydrique donne à ces pierres une belle couleur jaune. On obtient des nuances bleues en plongeant d'abord la pierre dans du ferrocyanate de potasse et en la faisant bouillir ensuite avec du sulfate de fer. Pour le vert, on fait tremper les pierres dans l'acide chromique, puis on les expose à l'action d'une forte chaleur. On a incorporé aux agates jusqu'à des couleurs d'aniline.

La coloration en noir a une histoire intéressante. Déjà dans l'antiquité on savait que certaines agates, la calcédoine, etc., se laissent facilement pénétrer par les liquides, et on utilisait cette propriété pour colorer ces pierres en sombre. Pline dit que dans l'Arabie on trouve des agates qu'on fait bouillir pendant sept jours et sept nuits dans du miel, et que les artistes travaillent ensuite en y formant des veines, des lignes et des taches qui leur donnent un attrait particulier comme objets de parure. Le traitement par le miel aurait eu pour but d'affranchir la pierre des matières terreuses et autres impuretés (2). Pline ne connaissait que la moitié du secret des joailliers.

Déjà Lessing avait fait la remarque que la coction pendant sept jours dans le miel ne pouvait avoir pour but le simple nettoyage des pierres, mais devait être destiné à y faire pénétrer le miel (3). Le miel, en effet, peut être carbonisé soit par la chaleur, soit par les acides, ce qui donne à la pierre une couleur brun de fumée ou noir de goudron; mais c'était là un secret professionnel que les lapidaires romains se gardaient de divulguer.

Pendant des siècles, les *Romains* ou *Romanes* venaient à Oberstein et à Idar pour y acheter des pierres dont les habitants ne savaient que faire, et les emmenaient dans leur pays pour les travailler. Or, le hasard a voulu qu'un marchand idarois (mort il n'y a que peu d'années) se trouvât avec un de ces *Romanes* dans la même prison pour dettes à Paris, auquel il déroba le secret de ce travail, qui devint bientôt la propriété commune des fabricants d'Idar.

---

(1) Communication épistolaire de M. Herm. Stern.

(2) Pline, livre XXXVII, chap. XII. — « Cochlides quoque nunc volgatissimæ fiunt verius quam nascun-« tur, in Arabia expertis ingentibus glæbis, quas melle excoqui tradunt septenis diebus noctibusque sine « intermissione; ita omni terreno vitiosoque decusso purgatam puramque glæbam artificum ingenio varie « distribui in venas ductusque macularum, quam maxime vendibili ratione secantium quondamque tantæ « magnitudinis factas ut equis regum in oriente frontalia ac pro phaleris pensilia facerent. Et alias omnes « gemmæ mellis decoctu nitescunt, præcipue Corsici in omni alio usu arcimonia abhorrentes. »

(3) Lessing. *Lettres sur les antiquités*, n° 40.

Aujourd'hui encore on opère d'après le même procédé. On chauffe légèrement les pierres pendant trois jours dans du miel étendu d'eau, on les lave ensuite et on les expose, pendant quelque temps, à l'action de l'acide sulfurique du commerce, à une température modérée (1).

Pour polir les pierres, les polisseurs, le devant du corps étendu presque horizontalement sur de longs blocs de bois évidés, pressent avec les doigts ou avec des baguettes de bois les pierres contre la pierre à polir, adaptée un peu plus bas, qui tourne très-rapidement autour de son centre et qu'on a soin de maintenir toujours humide. Les pierres à polir sont taillées dans du grès rouge des Vosges. Lorsque les agates sont volumineuses on les divise au moyen de disques d'acier dont le bord est aiguisé et enduit de poussière de diamant.

Nous passons diverses applications de la silice ou de ses composés qui sont connues depuis longtemps, telles que leur usage dans l'optique, la bijouterie, etc., pour aborder l'histoire d'une préparation silicée, dont l'industrie est relativement récente, et dont l'importance s'est beaucoup accrue pendant ces dix dernières années; nous voulons parler du *verre soluble*.

Nous avons déjà, plus haut, dit un mot sur la composition de ce corps. Le fait qu'une combinaison, formée par la fusion de sable avec beaucoup d'alcali, devient diffluente dans un endroit humide, avait déjà été observé par de Helmont, vers 1640; on savait également à cette époque que les acides précipitent de cette liqueur la silice avec son poids primitif.

Porta avait déjà signalé, en 1567, dans son ouvrage : *Magia naturalis sive de Miraculis rerum naturalium*, que l'on peut obtenir un verre transparent en fondant du cristal de roche avec du sel de tartre, et Agricola dit, dans son *De Re metallica*, que c'est la silice qui opère ce phénomène. Glauber préparait, en 1648, un silicate alcalin déliquescent, par la fusion de la silice avec du sel de tartre (sous-carbonate de potasse); il l'appela *oleum* ou *liquor silicum*, liqueur de silice (2). En 1818, le professeur de Fuchs, à Munich, découvrit une combinaison d'acide silicique et d'alcali, dont la composition est exprimée par les formules empiriques $KO.4SiO^2$ ou $Na^2O.4SiO^2$. L'excès d'acide silicique que cette combinaison renferme par rapport au métasilicate normal, ne la rend pas insoluble dans l'eau, mais il l'empêche de devenir déliquescente à l'air. Ce corps a reçu le nom de *verre soluble*.

Dans le journal de la *Société des ingénieurs autrichiens*, année 1862 (p. 229), C. Kohn rapporte que la célèbre découverte du verre soluble a été faite en 1520 : « Il ressort, dit-il, d'un manuscrit alchimique de Basilius Valentinus, à propos d'une recette pour faire de l'or et de l'argent, que l'art de faire *du verre liquéfiable à froid* ne lui était pas inconnu. »

« Léo en donne la recette en extrait : « Prenez du tartre, calcinez-le dans un creuset, lessivez avec de l'eau chaude, faites passer la lessive à travers un filtre, afin qu'elle devienne bien claire et limpide; en réduisant alors la liqueur dans une chaudière de fer, il reste un sel, qui est le *sal tartari*, sel de tartre. Prenez-en 1 livre, faites fondre, au fourneau à vent, dans un creuset; ajoutez, par petites portions, 1 livre de poudre de cailloux passée au crible; faites bien fondre le tout et laissez refroidir lentement. Brisez ensuite le creuset, broyez grossièrement la masse dans un vase de verre et exposez-la à la déliquescence dans une cave ou à l'air libre. Vous obtiendrez ainsi le *liquor silici*.

« Pendant la fusion des cailloux avec le sel alcalin du tartre, la terre de ces pierres se combine avec le sel et elles forment ensemble une liqueur oléagineuse; les résidus grossiers sont sans usage. Au soleil ou par la chaleur de la digestion, cette liqueur se solidifie de nouveau, et peut servir *à pétrifier le bois et les pierres à bâtir*; l'expérience cependant a montré qu'elle remplit mal ce but. »

Dans les œuvres imprimées qu'on attribue à Basilius Valentinus, le rapporteur n'a pu trouver aucune indication qui autorisât à croire que la préparation et l'usage du verre soluble lui ont été connus. Aussi toute la teneur de la recette ci-dessus soulève-t-elle quelque doute sur son authenticité. Le même doute est partagé, dans une communication épistolaire, par le

---

(1) G. Lunge. *Die Halbedelsteine aus der Familie der Quartze*. (Les Pierres précieuses artificielles de la famille des quartz). Kreuznach, 1868, p. 63 et 97.

(2) Kopp. *Geschichte der Chimie* (Histoire de la chimie), t. IV, p. 72.

professeur Kopp. Le savant historien de la chimie ajoute encore ceci : » La date même de 1520 ne s'accorde avec aucune des données ou des hypothèses que l'on trouve sur l'époque où vécut Basilius Valentinus; d'ailleurs tout ce qui concerne ce personnage est très-incertain. »

Le verre soluble, à base de *potasse*, se prépare, d'après Fuchs (1), en faisant fondre, pendant cinq à six heures, jusqu'à consistance sirupeuse, un mélange de :

Quartz	15 parties.
Potasse	30 —
Poussier de charbon de bois	3 —

Après le refroidissement, on pulvérise la masse, on la porte dans une chaudière de fer, dans laquelle se trouve en ébullition cinq fois son poids d'eau, et on fait bouillir pendant trois quarts d'heure, en remettant souvent de l'eau dans la chaudière, jusqu'à ce que toute la matière soit dissoute et qu'il apparaisse à la surface une peau pouvant s'étirer en fils (2). S'il y a dans la solution du sulfure de potassium, on le sépare au moyen de l'oxyde de cuivre. L'addition de charbon aurait pour effet de chasser tout l'acide carbonique en le réduisant en oxyde de carbone ; elle accélérerait aussi la fusion.

Pour la préparation du verre soluble à la soude, de Fuchs donne la prescription suivante : Fondre ensemble :

Quartz	45 parties.
Carbonate de sodium anhydre	23 —
Poudre de charbon de bois	3 —

D'après Buchner (3), un mélange de :

Quartz	100 parties.
Sel de Glauber anhydre	60 —
Poudre de charbon	15 à 20 —

revient moins cher. O. Schür (4), à Stettin, donne pour la préparation du verre soluble à la potasse ou à la soude, les formules suivantes avec les prix de revient :

I. — Verre soluble a la soude

Sable blanc (avec 99 pour 100 d'acide silicilique).	90 kilogrammes.	2 marks 70 = 3 fr. 37 ½
Soude de Jarrow	50 —	15 marks 00 = 19 fr. 05
Charbon de bois pulvérisé	1k.5	0 mark 30 = 0 fr. 36 ½
	141k.5	18 marks 00 = 22 fr. 50

Ce mélange lui fournit 112k.5 de verre soluble.

II. — Verre soluble a la potasse

Sable blanc	90 kilogrammes.	2 marks 70 = 3 fr. 37 ½
Potasse ordinaire à 90 pour 100	62k.5	33 marks 75 = 42 fr. 19
Charbon de bois pulvérisé	1k.5	0 mark 30 = 0 fr. 36 ½
	154 kilogrammes.	36 marks 75 = 45 fr. 94.

Ce mélange a fourni 112k.50 à 115 kilogrammes de verre soluble.

La méthode suivante de Gossage est moins coûteuse que la fusion de soude avec de la silice (5).

C'est un fait connu depuis longtemps que, à une haute température et en présence de la

(1) Fuchs. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXLII, p. 365 et 417.
(2) W. Stein. *Die Glasfabrication*, Brunswick, p. 9.
(3) Buchner. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXLIII, p. 45.
(4) O. Schür. *Praxis der Hohlglasfabrication*, Berlin, 1867. — *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 334.
(5) Gossage. *Bulletin de la Société d'encouragement*, 1867, p. 478. — *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXVI, p. 245.

vapeur d'eau, le sel marin est décomposé par la silice, avec formation de verre soluble et dégagement d'acide chlorhydrique. C'est cette réaction que Gossage met en jeu.

Dans un four à réverbère, du silex est chauffé par des flammes qui s'échappent d'un foyer latéral. L'emplacement de ce foyer est également un fourneau à réverbère que l'on remplit avec du charbon de bois et que l'on alimente par un courant d'air chaud et chargé de vapeur d'eau. La flamme, lorsqu'elle parvient dans le second four, rampe sur un lit de sel marin.

Le sel se volatilise et les gaz, chargés de vapeurs salines et d'eau, arrivent dans la partie supérieure du four rempli de cailloux qu'ils traversent de haut en bas. Les cailloux se dissolvent peu à peu, le verre soluble qui se forme se rassemble au bas du four, où il s'écoule par une ouverture, tandis que l'acide chlorhydrique, mêlé aux produits de la combustion, se dirige par une autre issue dans des appareils de condensation. A mesure que les pierres disparaissent, on en remet de nouvelles par en haut; le procédé est continu comme celui des hauts fourneaux.

D'après un principe analogue, S. Ungerer (1) prépare un silicate de sodium très-riche en acide silicique, pour la fabrication du verre. Il se sert d'un four à réverbère dont la sole es en briques réfractaires de quartz presque pur, et qui sont juxtaposées librement sans ciment d'aucune sorte. Les interstices sont comblés avec du quartz fin. Ces briques sont placées au-dessous d'une caisse en tôle sur une couche de pyrites. Par des tubes de fer, on amène dans la caisse de tôle de la vapeur d'eau qui, limitée par cette caisse, pénètre d'une manière uniforme dans la masse en opération. Lorsque la température du four atteint le rouge sombre, on répand sur la sole un mélange de 1 partie de sel marin et 2 parties de sable à verre, jusqu'à une hauteur de 7°.5 à 10 centimètres.

Puis, au moyen de tubes, on fait arriver de la vapeur sur la sole. Il se développe aussitôt des quantités considérables d'acide chlorhydrique. Quand ce dégagement cesse, on vide le four, ce qui a lieu au bout d'une heure environ. On a alors une masse concrète et irrégulière.

Ce silicate de soude paraît être une excellente matière pour la fabrication du verre.

Dans la fabrique de Kuhlmann, à Lille, on prépare le verre soluble à la soude d'une autre manière. Dans des chaudières en fer, on dissout de la poudre de silex dans une forte lessive de soude et sous une pression de 7 à 8 atmosphères. Liebig qui, comme Kuhlmann, avait compris d'avance l'importance du verre soluble, s'était également occupé de sa préparation par voie humide. Il recommande, pour cet effet, la matière qui lui convient le mieux, la terre d'infusoires, formée par les carcasses fossiles des bacillaires et autres infusoires microscopiques; elle renferme 80 à 90 pour 100 de silice pure, et il y en a de grands gisements à Oberohe, dans la lande de Lunebourg. Liebig (2) prescrit de calciner préalablement cette terre afin de détruire quelques restes de matières organiques.

La terre se dissout alors complétement dans la lessive de soude. Il ne reste à l'état insoluble qu'une petite quantité de sable, et il se forme un dépôt composé d'alumine, d'oxyde de fer et de chaux.

Il faut dissoudre 74.5 parties de soude brute calcinée, ou 97 parties de potasse dans un poids d'eau cinq fois plus grand et faire bouillir avec 56 parties de chaux éteinte ou 41.5 parties de chaux vive. Lorsque le liquide s'est concentré à 1.5 de poids spécifique, on ajoute 120 parties de terre d'infusoires. On obtient 240 à 245 parties de gelée de verre soluble qui contient 46 à 47 pour 100 de verre soluble sec à la soude, ou 58 pour 100 de verre à la potasse. Le premier est composé de 73 pour 100 d'acide silicique et 27 pour 100 de soude; le second, de 66 pour 100 d'acide silicique et 34 pour 100 de potasse.

L'emploi de la terre d'infusoires d'une autre source trouvée plus tard près Hützel, dans le district de Soltau, situé aussi dans la lande de Luneburg, a été l'objet d'une communication

---

(1) A. Ungerer. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCVII, p. 343. — *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 276.

(2) J. v. Liebig, *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXLIII, p. 210.

de Sauerwein (1). La composition de la terre est à peu près la même que celle de la terre de Oberohe, et elle se laisse facilement transformer en verre soluble. La lessive décantée du précipité est encore troublée par des particules très-fines en suspension; il faut, d'après l'indication de Liebig, lui ajouter de l'eau de chaux. On en verse environ les 4/5 du poids de la terre d'infusoires employée. On chauffe ensuite lentement la solution jusqu'à l'ébullition. Il se forme un précipité floconneux qu'on peut très-facilement séparer du liquide qui est alors parfaitement clair. Cette action de l'eau de chaux est analogue à celle du blanc d'œuf avec lequel on clarifie ordinairement les sucs végétaux.

Fuchs, le célèbre inventeur du verre soluble, dans un grand mémoire publié peu de temps avant sa mort, décrit, outre ceux à la potasse et à la soude, deux autres sortes de verre soluble : le verre soluble *double,* qui peut avoir pour base alcaline la potasse ou la soude, et le verre *soluble de fixation.*

Pour préparer *le verre soluble double,* il faut, d'après Fuchs, fondre ensemble 100 parties en poids de poudre de quartz, 28 parties de carbonate de potasse purifié, 22 parties de carbonate de soude calciné et 6 parties de poudre de charbon de bois. On peut l'obtenir aussi de diverses autres manières : par la fusion de quartz avec du sel de Seignette (tartrate double de potassium et de sodium, $C^4H^4KNaO^6$); par le nitrate de potassium et de sodium mêlés avec du quartz en quantités équivalentes; enfin, au moyen d'un mélange de tartre purifié, de nitrate de sodium et de quartz (2).

Ce verre est beaucoup plus soluble que ceux à la potasse et à la soude. Pour les usages industriels, on peut aussi mélanger 3 volumes de solution concentrée de verre soluble potassique avec 2 volumes de solution concentrée de verre soluble à la soude.

Fuchs appelle *verre soluble de fixation* un mélange de verre soluble potassique, complétement saturé de silice, avec de la liqueur de cailloux, que l'on obtient en faisant fondre 3 parties de carbonate de soude calciné avec 2 partie de poudre de quartz. Ce verre est employé exclusivement à fixer les couleurs dans la stéréochromie.

Le verre soluble, du moins celui à la potasse, peut être obtenu à l'état solide; il suffit pour cela d'ajouter à sa solution concentrée le 1/4 de son volume d'alcool fort. Le précipité gélatineux qui se forme se contracte fortement et se dépose en une masse solide sur le fond du vase. Le liquide surnageant renferme des traces de carbonate, de chlorure et de sulfure de potassium; on le sépare; on rince le précipité avec de l'eau froide et on l'égoutte. On a ainsi du verre soluble à l'état solide très-pur et parfaitement saturé d'acide silicique. Dans l'eau il redevient liquide. Quant au verre soluble à la soude, il n'est pas aussi facilement précipité par l'alcool.

Le verre soluble en poudre fine, bouilli avec de l'eau, donne la liqueur qu'on appelle *verre soluble préparé.* Cette dissolution se présente dans le commerce aux titres de 33 degrés et de 66 degrés, c'est-à-dire qu'elle renferme 33 et 66 de verre soluble solide. Elle est facilement décomposée par les acides, même par l'acide carbonique; il se sépare de l'acide silicique gélatineux. En conséquence, cette liqueur doit être conservée dans des vases bien bouchés.

Le verre soluble possède aussi la propriété fort utile de mastic et de colle. Des substances minérales poreuses en reçoivent une densité et une cohésion plus grandes, et sont transformées en des masses ayant la dureté de la pierre; le verre devient alors lui-même insoluble dans l'eau. De cette manière se comportent notamment les objets en argile cuite, tels que carrelages, briques, tuiles, plaques de fours, poteries, ainsi que la chaux poreuse, le grès, le bois, etc.

Le verre soluble est donc, en quelque sorte, une colle minérale. Un mélange bien liant de corps pulvérulents et de verre soluble constitue le *mortier ou verre soluble,* qui est susceptible de nombreux usages.

Le carbonate de chaux peut également être silicatisé par le verre soluble. En imbibant de

---

(1) *Monatsblatt der Gewerbevereins für das Kœnigreich Hannover*, 1863, n°s 1 et 2. — *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXII, p. 396. — *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 259.

(2) Wagner. *Handbuch der chemischen Technologie*, 9e édit., p. 340.

la craie avec cette solution, on obtient une masse très-compacte dont la dureté égale celle du marbre.

D'après Liebig et Pettenkofer, ce durcissement n'est pas l'effet d'une réaction chimique, d'une formation, par double décomposition, de silicate de calcium et de carbonate de potassium. Fuchs (1) pense que le verre soluble contracte avec le carbonate de chaux une combinaison moléculaire faible; on rencontre de telles combinaisons dans le règne minéral : la cancrinite, par exemple, serait formée de néphéline (silicate d'alumine) combinée chimiquement avec du carbonate de chaux. L'eau n'extrait pas de la craie silicatisée une quantité notable de carbonate de potassium.

La dolomite est, par son pouvoir liant, encore supérieure au carbonate de chaux. Le phosphate de calcium (terre d'os) forme avec le verre soluble, une masse très-compacte sans l'intervention d'aucune réaction chimique. Le verre soluble ajouté à de la chaux vive ou éteinte, se coagule rapidement et se prend en une masse assez ferme. Il se forme, dans ce cas, du silicate de calcium et la potasse se sépare.

Le quartz ne montre pas de pouvoir cohésif pour le verre soluble. Pour le silicatiser, il faut d'abord le mélanger en poudre avec un peu de chaux effleurie à l'air, et l'imprégner ensuite de verre soluble.

L'argile et le kaolin calcinés ne durcissent pas beaucoup, en mélange avec le verre soluble; tandis que des objets poreux en argile cuite, qu'on en imprègne, deviennent très-durs. L'oxyde de zinc et la magnésie ont un pouvoir liant considérable. Ces corps réagissent chimiquement sur le verre soluble : la silice avec une partie de la potasse se combine à la magnésie ou à l'oxyde de zinc, et il se forme en même temps une petite quantité de carbonate de potassium. Le produit de la réaction de l'oxyde de zinc est parfaitement imperméable à l'eau. On peut utilement l'employer pour corriger d'autres matières moins liantes. La magnésie blanche est également une bonne matière à ciment.

Lorsqu'on triture du plâtre avec du verre soluble, celui-ci se coagule; pendant la dessiccation, beaucoup de sulfate de potasse ou de soude se volatilise et la masse sèche n'est pas plus dure que le plâtre ordinaire. En sorte que les objets en plâtre ne peuvent être imprégnés de verre soluble qui ne peut y pénétrer par suite de la coagulation.

Ces propriétés du verre soluble donnent lieu à toute une série d'applications.

Il sert à préparer des mastics pour la pierre, le verre, la porcelaine, etc. Schwartze (2) recommande un mastic durcissant très-fortement et formé de manganèse et de blanc de zinc délayés dans du verre soluble.

R. Böttger (3) a indiqué la préparation de mastics colorés et se solidifiant avec rapidité. On triture intimement de la craie lavée avec une solution de verre soluble, de manière à en faire une pâte. Celle-ci, au bout de six à huit heures, acquiert une dureté extraordinaire. On lui communique diverses teintes en ajoutant des matières colorantes pendant l'opération. Au moyen du sulfure d'antimoine, on obtient un mastic noir qui, usé à l'agate, prend un aspect métallique. Mélangé avec de la limaille de fer, le mastic est d'un gris noir. La poussière de zinc le colore en gris et lui donne une extrême dureté; par le polissage, ce mastic acquiert la blancheur et l'éclat du zinc; il adhère aussi bien aux métaux qu'à la pierre et au bois. Le carbonate de sous-oxyde de fer colore le mastic en vert clair, l'oxyde de chrome en vert foncé, le cobalt en bleu, le minium en orangé, le cinabre en ponceau, le carmin en violet. La craie pure forme avec le verre soluble un mastic blanc; le sulfure d'antimoine et la limaille de fer, employés en parties égales, donnent un mastic noir très-dur; la poussière de zinc et la limaille de fer, en parties égales, en donnent un brun foncé, également très-dur.

Le verre soluble trouve une application très-importante dans la fabrication des *pierres artificielles*. On peut employer pour cela toute espèce de résidus de la grosse industrie. Ainsi, Thomas (4) produit des pierres artificielles au moyen d'un mélange des résidus de la fabri-

---

(1) Fuchs. *Loc. cit.*

(2) Schwartze. *Leipziger Blætter für Gewerbe*, t. I^er^ p. 132.

(3) *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 684.

(4) Thomas. *Chem. News*, 1864, p. 82. — *Bulletin de la Société chimique*, 1864, t. I^er^ p. 299.

cation de soude (sulfure de calcium) et des pyrites grillées, rejetées par la fabrication de l'acide sulfurique; il ajoute du verre soluble, délaye le tout en une bouillie, et façonne ainsi des tuiles qui, desséchées, sont très-dures et imperméables.

Les pierres artificielles les plus répandues sont celles de Ransome, dont l'usage devient très-commun en Angleterre, aux Indes et en Amérique. Elles sont préparées de la manière suivante :

On obtient une dissolution de verre soluble en dissolvant du silex dans de la lessive de soude de 1.12 de densité, dans des chaudières closes et sous une pression de vapeur d'eau de $4^k.25$ à $4^k.50$ par centimètre carré. La solution obtenue est d'une densité de 1.2; on la clarifie et on la concentre au moyen d'un chauffage à la vapeur à une densité de 1.7. On mélange alors cette liqueur visqueuse avec du sable, qui varie suivant la destination du produit; dans certains cas, on ajoute aussi de la chaux en poudre. Avant d'employer le sable, on le fait parvenir, au moyen d'un élévateur, dans la partie supérieure d'un cylindre de tôle, placé obliquement et tournant autour de son axe, où il est rapidement séché par un courant d'air chaud. Ensuite on le trie suivant la grosseur du grain au moyen d'un crible et, s'il est besoin, on le rend plus fin en le pulvérisant. Suivant la destination des pierres artificielles qu'on veut obtenir, on prend 18 à 24 volumes de sable pour 1 volume de verre soluble. Un moulin spécial transforme le mélange, dans l'espace de trois minutes, en une masse parfaitement homogène qu'on presse ensuite dans des formes comme pour les briques ordinaires. On porte avec précaution les objets façonnés dans une solution de chlorure de calcium. Ils y durcissent rapidement et peuvent alors être facilement transportés. Pour que les objets puissent s'imprégner de ce chlorure de calcium, on y ménage, pendant le moulage, un trou qui arrive jusqu'au milieu de leur épaisseur et auquel peut s'adapter le tube d'une pompe à air. On raréfie l'air, et la pierre aspire le liquide répandu sur sa surface. Les objets d'un petit volume sont aspergés au moyen d'un arrosoir. Après ce premier durcissement, on porte les pierres dans une solution de chlorure de calcium chauffée à 100 degrés par des conduits de vapeur et d'une densité de 1.4 qui en chasse complétement l'air et achève la transformation chimique. Il se forme du silicate de calcium qui agglutine les grains de sable et du chlorure de sodium qu'on éloigne en rinçant avec de l'eau fraîche. Le séchage des objets termine l'opération. Ces produits se distinguent par la netteté de leurs formes, l'égalité de leur coloration ainsi que par leur solidité; ils résistent à l'humidité, au froid et à la chaleur.

Un inconvénient de ce procédé, c'est le lavage à l'eau pour entraîner le chlorure de sodium. Lorsque les objets sont volumineux, cette opération demande évidemment beaucoup de temps, et si le lavage n'est pas fait soigneusement, le chlorure de sodium se volatilise, ce qui nuit à l'aspect et même à la solidité des objets. Ransome (1) s'est en conséquence efforcé de rendre ce lavage superflu; il emploie, depuis quelque temps, le procédé suivant :

On fait un mélange de sable ordinaire, de ciment de Portland, de silicate de chaux moulu et d'un peu de silice qui est soluble dans la soude caustique à la température ordinaire; à l'aide du verre soluble, on en forme une masse qui reste plastique assez longtemps pour pouvoir être façonnée, mais qui devient peu à peu très-dure, et finit par former une pierre qui résiste au froid, à la chaleur, à l'humidité.

Les réactions chimiques de cette opération s'expliquent, d'après Ransome, comme il suit : Le ciment de Portland est formé de silicate d'alumine et de chaux; lorsqu'il est mis en contact avec le verre soluble, celui-ci est décomposé : son acide silicique forme du silicate avec la chaux du ciment, et de la soude caustique est mise en liberté; mais cette soude se combine aussitôt avec la silice soluble qui forme un des éléments de la masse; il se produit ainsi de nouveau du silicate de soude, qui est décomposé par une autre portion de chaux du ciment de Portland et ainsi de suite. Si toute la soude était précipitée pendant chaque décomposition du silicate de soude, la réaction continuerait tant qu'il resterait de l'acide silicique soluble, avec lequel la soude pourrait se combiner, ou bien jusqu'à ce qu'il ne restât plus de chaux libre pour décomposer le silicate de soude. Mais, en réalité, la soude n'est pas isolée chaque

(1) Ransome. *Engineering*, 1871, p. 31. — *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCIX, p. 409. — *Wagner's Jahresbericht*, 1871, p. 502.

fois en totalité; il paraît se former un silicate double de sodium et de calcium dont, après chaque décomposition, il reste toujours une petite quantité; en sorte que peu à peu toute la soude se trouve à l'état de combinaison.

Par ce procédé, Ransome prépare des pierres artificielles semblables au marbre et au granite (pour ces derniers, il ajoute de petits fragments de quartz et un peu d'oxyde de fer). Ces pierres se laissent polir, et elles ont sur le marbre naturel l'avantage de pouvoir recevoir toutes les formes voulues.

Le verre soluble est employé de plusieurs autres manières encore à la fabrication de pierres artificielles, qui sont surtout en vogue aux États-Unis.

J. Ordway, à Jamaica-Plains, New-York, compose un mélange de 30 parties, en poids, de sable de quartz, 1 partie d'oxyde de plomb et 10 parties de verre soluble, auquel il incorpore diverses matières colorantes. La masse est portée dans des formes et exposée pendant deux heures à la chaleur rouge (1).

Ott, à New-York, mêle du ciment hydraulique et de la chaux avec du verre soluble, et rajoute au mélange encore du ciment hydraulique et de la dolomite calcinée, mais qui ne doit pas avoir été exposée à une température supérieure à 400 degrés, afin que le carbonate de chaux n'ait pas perdu tout son acide carbonique. La pâte, assez ferme, est pressée dans des formes et séchée à la température ordinaire. On dit qu'elle fournit des pierres très-dures.

La Victoria-Stone Company, à Londres, fabrique des marbres artificiels d'après un procédé de Highton (2), qui consiste à mélanger de petits fragments de granit avec du ciment hydraulique, à dessécher la masse et à la tremper dans du verre soluble.

On emploie 4 parties de granit et 1 partie de ciment de Portland, et on les délaye dans l'eau pour faire une pâte. Elle est mise dans des formes, dans lesquelles elle séjourne quatre jours. Ensuite on la laisse, pendant deux jours, en contact avec une solution de verre soluble à la soude. Cette solution est obtenue au moyen d'un minerai tendre, qui renferme environ 25 pour 100 d'acide silicique, et dont il existe des dépôts considérables dans les terrains calcaires de Farnham, à Surrey; ce minerai se dissout facilement dans la lessive de soude froide. En mettant en contact la lessive de soude avec la poudre de cette pierre et le mélange de granit et de ciment, celui-ci absorbe la silice du verre soluble, mais la soude qui devient libre dissout une nouvelle portion de la silice de la poudre minérale.

La soude est donc le véhicule qui transporte la silice de la poudre sur le ciment. Le produit de cette opération s'appelle *pierre de Victoria* ou *concret silicatisé*. On en fait des carrelages, des briques pour bâtir, des pierres d'éviers, des devantures de cheminées, des seuils de porte, des marches d'escaliers, etc. Il convient moins bien pour des objets plus délicats. Il a été expérimenté à Londres et dans d'autres villes, comme moyen de pavage; en couches de 5 centimètres d'épaisseur, il a donné de bons résultats. Un mois après sa préparation, la pierre Victoria est beaucoup plus solide que peu de temps après.

De même qu'il sert à préparer des corps durs artificiels, le verre soluble, employé comme enduit sur pierre ou sur murailles en maçonnerie, leur donne une solidité considérable. Les objets d'art, les monuments publics peuvent ainsi être rendus plus durables. Dans un rapport fait en 1864, par le directeur général des musées de Berlin, M. d'Olfers, au ministre du commerce, il est rendu compte d'expériences faites sur des échantillons de granit, de marbre et de grès qui avaient été traités huit ans auparavant par le verre soluble. Afin que ces expériences fussent plus concluantes, on avait laissé sur les plaques conservées des bandes non enduites de verre soluble. Sur les endroits traités, les couleurs étaient beaucoup mieux conservées que sur les autres; quant à leur solidité, elle ne pouvait encore présenter de différence notable. Les monuments en marbre des généraux Bülow et Scharnhorst, à Berlin, ont été, respectivement en 1856 et 1858, infiltrés de verre soluble, et se sont, d'après le rapport de M. d'Olfers, mieux conservés que d'autres monuments également en marbre. Les statues de marbre de Zieten et du prince Léopold de Dessau, qui, dans le temps, ornaient la place Guillaume (Wilhelmsplatz), et qui, depuis leur remplacement par des statues de bronze, ont

(1) *Deutsche Industrie Zeitung*, 1872, p. 213. Brevet de 1870.

(2) H. Highton. *Deutsche Industrie Zeitung*, 1870, p. 233. — *Wagner's Jahresbericht*, 1870, p. 367.

été transportées à l'Hôtel des Cadets (Cadettenhaus), ont été trempées dans du verre soluble en 1856. A l'occasion de quelques réparations qu'avait nécessitées leur transport, on a pu se convaincre que leur surface avait une très-grande dureté. Les groupes du pont Schlosser, à Berlin, ont été, en 1861, traités par le verre soluble. Les briques de l'église Saint-Michel, qui en ont été imbibées en 1860, montrent encore maintenant une surface très-dure qui a parfaitement résisté à toutes les influences de l'atmosphère. Cependant les renseignements parvenus au rapporteur lui font penser qu'à certains intervalles de temps les monuments de Berlin réclameront une nouvelle application de verre soluble.

Dans ces dernières années, il est devenu assez généralement d'usage de badigeonner avec du verre soluble les façades des édifices en pierre de taille. C'est ce qui a eu lieu, par exemple, pour le musée national de Berlin. Comme on ajoute au verre soluble certaines couleurs minérales d'un rouge brun, on produit sur les surfaces enduites un ton chaud fort agréable.

Ces effets du verre soluble nous conduisent à l'une de ses applications les plus importantes, qui a doté la peinture, et notamment la peinture décorative, d'un procédé nouveau, supérieur par sa solidité à toutes les méthodes de peinture employées jusqu'à présent : nous voulons parler du genre de peinture que de Fuchs a désigné sous le nom de *stéréochromie* (de στερεός, solide et χρομος couleur). Dans cette peinture, à laquelle, en même temps que Fuchs, les peintres W. de Kaulbach et Echter ont rendu des services signalés, le verre soluble constitue l'agent qui fixe les couleurs à leur base. Dans la peinture murale, il importe beaucoup de préparer convenablement le fond de mortier dans lequel il faut distinguer le fond de dessous et celui de dessus. La première couche, ou fond de dessous, est faite avec du mortier de chaux. Cette couche reste exposée pendant plusieurs jours à l'air, dans le double but de sécher et d'absorber de l'acide carbonique. Ensuite on trempe le mortier dans le verre soluble. On emploie le verre à la soude ou bien le verre double, auquel on ajoute de la liqueur de silice jusqu'à ce qu'il devienne parfaitement limpide. Lorsque le premier fond est ainsi fixé, on applique la couche superficielle qui doit recevoir la peinture; on lui donne une épaisseur de 2 millimètres et on la fait aussi plane que possible. Cette couche est de la même nature que celle de dessous. Pendant la dessiccation, il se forme une mince croûte de carbonate de chaux qui empêcherait l'absorption du verre soluble; on l'active en frottant la surface devenue sèche avec un morceau de grès aiguisé. Par cette opération, on donne en même temps à la surface la rugosité nécessaire pour l'adhérence de la couleur. Fuchs recommande aussi, au lieu d'éloigner le carbonate de chaux par le frottement, de le décomposer en le lavant avec de l'acide phosphorique étendu. Le phosphate de chaux qui se forme se lie bien avec le verre soluble. La couche superficielle, débarrassée du carbonate, est traitée par le verre soluble qui lui donne la consistance nécessaire et l'unifie avec la couche de dessous. Lorsqu'elle est devenue sèche, on applique la couleur avec de l'eau pure. On fixe la couleur en aspergeant la muraille peinte avec le verre de fixation dont il a été question plus haut. Il faut procéder par aspersion, car la couleur ne tient que faiblement et ne pourrait supporter l'application au pinceau. On se sert d'un pulvériseur inventé par Schlottaure et perfectionné par Pettenkofer, qui projette la solution sous forme d'une pluie très-fine semblable à une légère poussière. Lorsque les couleurs sont bien fixées, la peinture est achevée.

Cette méthode a été appliquée surtout par Kaulbach. L'œuvre capitale de ce maître incomparable, la grande peinture murale dans la cage de l'escalier du nouveau Musée de Berlin, a été exécutée en stéréochromie..

Fuchs conseille de remplacer, pour la peinture, le fond de mortier ordinaire par un mortier au verre soluble, formé d'un mélange de ce verre, de marbre pulvérisé, de dolomite, de sable de quartz et de chaux débitée.

Un mortier semblable, au moyen duquel on peut obtenir un fond de dessous uniforme dans toute sa masse, se prépare, d'après H. Wagner, de la manière suivante :

On prend 10 parties de sable bien sec et 3 parties de chaux vive effleurie à l'air (la meilleure manière de se la procurer consiste à arroser de la chaux fraîchement calcinée avec de l'eau et à retourner souvent, jusqu'à ce qu'elle se divise en une poussière fine). On mélange intimement ces substances avec 2 parties de craie ou de poudre de calcaire, et on fait passer

par un crible assez fin. On travaille alors ce mélange avec une solution, à 33 degrés, de verre soluble à la soude, que l'on étend avec deux fois son poids d'eau. On forme ainsi une pâte qui peut être appliquée sur le mur comme le mortier ordinaire. Ce mortier peut également servir de ciment pour bâtiments en briques; en général, il est utile partout où il s'agit de protéger contre l'air et l'humidité.

En variant la quantité de sable ou de craie, en concentrant plus ou moins la solution du verre soluble, on peut modifier de diverses manières les propriétés du mortier. Après la dessiccation qui se fait en peu de jours, il est nécessaire d'arroser le mortier à plusieurs reprises de verre soluble à la soude, lequel, dans ce cas, peut remplacer celui à la potasse, qui est plus coûteux.

Relativement aux couleurs, dans la stéréochromie, on peut objecter que celles des matières colorantes qui sont décomposées par les alcalis le seraient aussi par le verre soluble. Comme couleurs stéréochromiques, on peut employer l'oxyde de zinc (d'après Kuhlmann, on peut se servir aussi du mélange de cet oxyde avec du blanc fixe), le vert de chrome (oxyde de chrome), le vert de cobalt (vert de Riemann), le rouge de chrome (chromate de plomb basique), le minium, le jaune de zinc, l'oxyde de fer (rouge clair, rouge foncé, violet et brun), le sulfure de cadmium, l'outremer, l'ocre, l'oxyde de manganèse, la terre de Sienne, l'ambre, etc. Le cinabre noircit à la lumière, l'outremer de cobalt devient beaucoup plus clair après la fixation; ces deux corps ne conviennent donc pas pour la stéréochromie.

Il y a une certaine difficulté à employer le verre soluble à la manière de l'huile dans la peinture à l'huile. Les couleurs se figent sur la palette et roidissent le pinceau. Cependant, en plaçant le pinceau, avant qu'il devienne sec, dans de l'eau pure, on peut le conserver flexible. Aux couleurs, sur la palette, on peut de temps à autre ajouter une goutte d'eau. C'est ainsi qu'a procédé Kaulbach pour le premier tableau pour lequel on employa du verre soluble. C'est une *Tête d'ange* peinte sur une brique. Malgré toutes les intempéries auxquelles elle a été exposée, cette peinture a gardé toute sa fraîcheur; on la conserve dans le laboratoire de l'université de Munich. Sur la façade de ce même laboratoire se trouvent aussi deux paysages : *le Lac de Génézareth* et *la Mer Morte* du peintre Lœffler, et deux figures allégoriques : *la Chimie* et *l'Agriculture*, par Thiersch, qui datent de l'année 1857. Les couleurs de ces tableaux ont été fixées au moyen du verre soluble. Kuhlmann conseille d'appliquer le verre soluble en même temps que la couleur.

En raison de son véhicule particulier formé par le verre soluble, la stéréochromie forme un genre de peinture essentiellement différent de tous les autres. Son avantage principal consiste dans la nature du fond, qui fait qu'elle peut supporter tous les climats et résister aux actions nuisibles brusques, telles que fumée, vapeurs acides, variations brusques de température, grêle, etc. Pour la peinture à fresque, qui s'exécute toujours sur du mortier calcaire ordinaire, le verre soluble est d'une supériorité incontestable. De plus, cette peinture doit être appliquée sur la chaux *fraîche*, qu'il faut, par suite, porter sur le mur par panneaux de dimensions telles qu'ils puissent être peints en une séance; l'emploi du verre soluble supprime cet inconvénient, et le peintre peut interrompre son travail aussi souvent qu'il le veut. Dans nos pays, la fresque ordinaire perd rapidement sa fraîcheur, — je citerai comme exemple les fresques de Kaulbach sur la façade de la nouvelle Pinakothèque de Munich, — par la stéréochromie, elle devient inaltérable, quelles que soient les variations de l'atmosphère.

On a ainsi exécuté avec succès des peintures stéréochromiques sur les murs extérieurs de bâtiments anciens qui étaient déjà pourvus d'un crépi de mortier, et où, par conséquent, le fond ne pouvait être préparé de la manière que nous avons décrite. Des peintures de chevalet en stéréochromie ont été appliquées sur plateaux en terre glaise, principalement par Echter. Dans ces cas, les couleurs étaient, le plus souvent, mélangées avec du verre soluble. On a procédé tout récemment de la même manière, d'après une communication de Feichtinger, pour la décoration de la cour des Empereurs dans la résidence royale de Munich. Dans cette cour, une portion de muraille ayant été repeinte en stéréochromie, il y a plusieurs années, et s'étant parfaitement conservée, on a résolu de faire peindre de la même manière la cour tout entière. L'exécution de ce travail a été confiée à Auguste Schulze, peintre décorateur du roi; elle est terminée depuis peu.

La solution qui a été employée pour délayer les couleurs au verre soluble était composée, d'après Feichtinger, de :

Silice.....	66.14	pour 100
Potasse.....	25.64	—
Soude.....	8.22	—

abstraction faite de quelques éléments étrangers sans importance. Les couleurs délayées dans cette solution sont d'une consistance épaisse. Le verre soluble qui leur est incorporé, outre un peu de sulfate de potassium et de chlorure de sodium, est composé de :

Silice.....	51.79	pour 100
Potasse.....	39.05	—
Soude.....	9.16	—

il contient donc moins de silice et plus de potasse dans la solution de délayage. Feichtinger pense qu'on a voulu obtenir par là que le verre soluble ajouté aux couleurs soit moins rapidement attaqué par l'acide carbonique de l'air et ne forme pas de précipité d'acide silicique gélatineux. On ne peut cependant empêcher complétement cette altération de se produire avec le cours du temps, à moins d'opposer un obstacle à l'accès de l'air.

Pour éxécuter la peinture, les couleurs ayant été mélangées avec du verre soluble, on les étend au moment de s'en servir, avec de la solution de ce verre, juste assez pour pouvoir les appliquer avec le pinceau. La surface qui les reçoit est en mortier calcaire; elle ne doit pas être récente, mais avoir été déjà depuis quelque temps exposée à l'action de l'air. Avant de la peindre, on la lave avec du verre soluble; celui à la soude produit une évaporation énergique. Une telle peinture au verre soluble est moins coûteuse qu'un badigeon à l'huile et elle est plus durable. Elle a de plus cet avantage que le mur peut facilement être nettoyé de la poussière au moyen d'une éponge trempée dans l'eau.

Les couleurs sèches ne devraient être broyées avec le verre soluble que peu de temps avant de s'en servir, car il est arrivé que, dans un tel mélange, les matières colorantes minérales s'étaient peu à peu déposées au fond du vase et ne pouvaient plus être délayées avec le verre soluble.

Bien qu'il reste encore quelques difficultés à vaincre dans le maniement des couleurs au verre soluble, leur emploi dans le bâtiment paraît faire des progrès.

Ainsi la Société qui exploite les mines de zinc de la Vieille-Montagne, à Aix, fabrique depuis quelque temps, sur une grande échelle, du verre soluble et des couleurs au verre soluble pour l'usage du bâtiment. Elle livre au commerce une solution de verre soluble désignée sous le nom de *silicate*, une couleur jaune pâle pour façades, etc. Cette couleur ne paraît être autre chose que de la calamine que l'on broie ensemble avec sa gangue et que l'on chauffe de manière à ne chasser que l'acide carbonique du carbonate de zinc, et à conserver celui du carbonate de chaux. Le verre soluble de la solution de silicate, de 30 degrés environ, est composé de :

Acide silicique.....	67.05	pour 100
Potasse.....	29.40	—
Soude.....	3.55	—

La même Société fabrique, pour les constructions, des ornements en zinc qui, peints au verre soluble, imitent toute espèce de pierres (1).

L'efficacité du verre soluble, comme moyen de conservation, ne se borne pas aux objets de nature minérale; il peut remplir le même but sur les matières organiques; pour le bois, la toile, etc., il constitue un moyen de protection contre le feu. On peut, pour ce même effet, employer des couleurs au verre soluble, ce qui permet de peindre le bois de toutes les couleurs que l'on désire. L'enduit minéral dont le bois se trouve ainsi recouvert diminue considérablement son inflammabilité. Toutefois, cette protection cesse lorsque la chaleur est devenue si intense que les produits gazeux de la distillation sèche du bois ont fini par percer

(1) Communication épistolaire de Kuhlmann. — Comparer aussi *Wagner's Jahresbericht*, 1873, p. 525.

l'enveloppe silicatisée. Dans tous les cas, pour l'incombustibilité des constructions en bois, le verre soluble doit être préféré au chlorure de zinc qu'on emploie souvent dans ce but; car, avant encore que la chaleur ne soit très-forte, le chlorure de zinc se volatilise, et ses vapeurs, ne permettant pas de séjourner dans le voisinage, rendent le sauvetage et l'extinction du feu impossibles. Comme moyen de protection contre l'incendie, le verre soluble a été employé, pour la première fois, pour le théâtre de Munich. Malheureusement, cet usage ne s'est pas encore assez généralisé; les manipulations, d'ailleurs, exigent aussi certains perfectionnements, ce qui fait que l'on a encore trop souvent des sinistres à déplorer, comme, par exemple, la destruction par le feu de l'Opéra de Paris et du Théâtre royal de Dresde.

Le verre soluble reçoit encore, dans l'industrie du bois, une application d'un autre genre. Traité par l'acide chlorhydrique, le bois se transforme en une matière plastique, pouvant être façonnée dans des moules; on obtient ainsi des bois ornementés qui peuvent rivaliser avec les sculptures de prix. C'est ce bois, rendu plastique, qu'on trempe dans du verre soluble; la masse s'en pénètre, et les objets préparés sont d'une grande dureté; ils sont, de plus, incombustibles (1).

Le verre soluble sert encore à un grand nombre d'autres usages, parmi lesquels nous mentionnerons les suivants :

On emploie beaucoup le verre soluble pour la composition de *certains savons*. A part quelques essais, c'est surtout dans l'Amérique du Nord qu'on pratiqua d'abord cette application pour les savons de suif et d'huile d'olive. On s'est servi du verre soluble pour remplacer la résine qui entre dans la préparation des savons inférieurs et dont le prix avait augmenté à la suite de la guerre de sécession (2). L'expérience a démontré que le savon se mélange d'autant plus intimement avec le verre soluble que celui-ci est plus riche en acide silicique.

Il résulte d'expériences de Seeber que, pour les savons durs de suif ou d'huile d'olive, le mélange avec le verre soluble est fort imparfait, et, si celui-ci est en grande quantité, il provoque le phénomène de *désalification*. L'huile de palme et de coco donne, au contraire, de bons résultats. Un savon d'huile de coco, qui renferme 24 pour 100 de verre soluble et 50 pour 100 d'eau, est encore très-dur.

D'après Storer (3), la manière dont on procède aux États Unis consiste à ajouter le verre soluble au savon encore chaud qu'on vient de puiser dans la chaudière et de verser dans la forme; on agite vigoureusement jusqu'à ce que la matière soit presque solidifiée. La solution de verre soluble est à 35° Baumé; on en verse dans le savon 25, 40 et même 60 pour 100. Deux savons de toilette, de fabrication viennoise, analysés par G. Schnitzer, ont présenté la composition suivante :

	I	II
Soude.....	12 pour 100	12.5 pour 100
Silice.....	10 —	8.5 —
Eau.....	30 —	33 —
Acide gras.....	48 —	46 —

Ces savons s'obtiennent par la saponification dite *à froid*. On chauffe la graisse de palme jusqu'à son point de fusion (41 à 44 degrés), puis on la brasse avec de la lessive de 38° Baumé, de manière à former une masse homogène; ensuite on ajoute une solution de verre soluble à 36° Baumé.

Dans ces derniers temps, les Fabriques-unies de verre soluble du Rhin préparent une masse blanche, appelée *composition de verre soluble*, que l'on recommande comme d'un excellent usage pour le lavage (4). D'après de Schelhas, la composition de ce corps est la suivante :

---

(1) Comparer Bolley. *Handbuch der Chemischen Technologie*. — A. Meyer. *Chemische Technologie des Holzes. Bruswig*, 1872, p. 177.

(2) Comparer Storer. *Polytechnisches Centralblatt*, 1863, p. 399. — *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 351.

(3) G. Schnitzer. *Deutsche Industrie Zeitung*, 1873, p. 73.

(4) *Deutsche Industrie Zeitung*, 1872, p. 188, 277, 325, 344.

Acides gras.....	12.00
Silice.....	18.07
Soude.....	7.12
Glycérine.....	2.84
Eau.....	59.95
	99.95

Cette substance est donc un savon d'huile, d'huile de coco probablement, mélangé avec de la solution concentrée de verre soluble et de la glycérine; elle est parfumée avec un peu de nitrobenzine.

D'après Meidinger, on la prépare en ajoutant 3 pour 100 de glycérine et 12 pour 100 d'acide gras à du verre soluble ordinaire en solution concentrée. L'acide gras est transformé en savon; sa présence a pour but de transformer la masse en une émulsion, de lui donner une consistance de gelée pour qu'on puisse facilement la saisir avec les mains; il sert aussi à rendre la composition plus mousseuse. Ce nouveau savon paraît convenir tout spécialement pour le lavage de la laine, de la soie, des étoffes teintes et du linge. On peut s'en servir aussi pour laver les ustensiles et meubles en bois; on l'emploie même pour dégraisser les chiffons de coton servant au nettoyage des locomotives et autres machines. Ce savon rend les mains rugueuses; les pores de la peau se remplissent d'une poudre blanche qu'on ne peut enlever que par un lavage répété avec de l'eau pure.

L'emploi du verre soluble dans le savon a un double avantage. D'abord il remplace une partie de l'oléate alcalin, lequel, dans des eaux dures, forme des savons de chaux insolubles qui se fixent dans les tissus sous forme d'une masse jaune et gâcheuse, qu'on ne peut enlever que par des opérations nuisibles à la fibre; le verre soluble provoque la séparation de silicate de chaux et de silice libre qui sont sans inconvénient, car il est très-facile de les faire disparaître par un simple lavage à l'eau.

En second lieu, le verre soluble, facilement décomposable, exerce, grâce à son alcali, une action dissolvante sur les matières grasses et autres malpropretés. Cependant l'emploi d'une solution de verre soluble seule aurait des inconvénients, comme addition au savon, dans le lavage du linge. Le liquide se manie difficilement; en vase ouvert, il forme rapidement une croûte tranchante et dure de silice. Par son alcali, le verre soluble nettoie, mais la silice qui se précipite déchire et ronge la fibre textile, de sorte qu'elle est destructive pour le linge; elle l'est même à tel point que Vohl (1) déclare nuisible l'introduction du verre soluble dans le savon et la condamne à l'égal d'une fraude. Mais dans le nouveau savon, dont nous parlons, ces effets fâcheux du verre soluble sont neutralisés par la présence de l'oléate alcalin, lequel forme une enveloppe autour des particules de silice; il se forme seulement sur le linge un léger précipité que l'eau entraîne facilement. A. Hilger (2), à Erlangen, émet également un avis favorable sur le savon dit *composition de verre soluble :*

On a voulu faire du verre soluble la base de la fabrication du carbonate de soude. Le verre soluble, obtenu par la méthode de Gossage, peut, au moyen de la chaux vive, être transformé en soude caustique, et celle-ci être changée en carbonate par l'acide carbonique (3). La transformation directe du silicate, par le carbonate de chaux, ne réussit pas, et la précipitation de la silice par l'acide carbonique n'est pas pratiquement exécutable, en raison du grand volume du précipité.

Le silicate de sodium, obtenu par Ungerer (4), a été employé par lui dans la fabrication du verre. Il y a lieu de se demander si l'emploi, dans la verrerie, de silicates alcalins, est en réalité aussi avantageux que cela paraît au premier abord. Il est vrai qu'une composition vitrée avec du silicate de sodium tout formé fond plus rapidement; mais comme il s'en dégage très-peu ou point de gaz, le verre se mélange moins bien et se raye facilement. On prévient, jusqu'à un certain point, cet inconvénient, au moyen d'un artifice qui consiste à mettre sur

(1) Vohl. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCIV, p. 53. — *Wagner's Jahresbericht*, 1872, 377.
(2) A. Hilger. *Bayer Gewerbeblatt*, 1872. — *Wagner's Jahresbericht*, 1872, p. 376.
(3) Voir p. 299 de ce Rapport.
(4) *Idem.*

le fond du cylindre de verre des pommes de terre ou des betteraves, et de faire servir la vapeur qui s'en échappe en guise d'agitateur. Ungerer a préparé ainsi, à l'aide d'un silicate de sodium, un verre peu coûteux de la qualité des verres à bière ou à vin ordinaires.

Nous ne ferons que mentionner ici les autres applications dans lesquelles le verre soluble peut être employé pour remplacer le carbonate de soude : la blanchisserie, la papeterie, etc.

Les fabricants de bois ouvrés peignent quelquefois les tabatières sculptées avec les couleurs du verre soluble, au lieu des couleurs à l'huile; les premières sont moins coûteuses, sèchent sur-le-champ, et, par-dessus le marché, rendent les boîtes incombustibles (1).

Nous rappellerons encore que l'ingénieur Kremler (2) conseille d'employer le verre soluble pour la conservation des œufs à la place de la bouillie de chaux ordinairement en usage. On traite les œufs par une solution de verre soluble chauffée à 30 degrés. Comme les œufs surnagent, il faut les enfoncer souvent dans le liquide. Après dix minutes, on les retire et on les met sécher sur une grille en bois. Les œufs se trouvent recouverts d'un enduit reluisant, imperméable à l'air.

Le maire Rœssler veut faire employer le verre soluble à la place de l'emplâtre d'ente pour écussonner les arbres. On fait une bouillie avec de la craie et du verre soluble, et on l'applique sur les endroits dénudés, qui, par ce moyen, sont parfaitement protégés contre les influences de l'atmosphère.

Le verre soluble est employé quelquefois pour le lissage des tissus de coton. Cependant ici son usage n'est peut-être pas sans inconvénient, car il résulte d'une communication de Crace-Calvert (3) que des tissus ainsi apprêtés, qui ont été envoyés d'Angleterre dans le sud de l'Afrique, sont arrivés au lieu de destination dans un état très-détérioré; sous l'influence de l'acide carbonique de l'atmosphère, le silicate de soude s'est décomposé, et, par la double action du carbonate de soude qui s'est formé et de la silice, la trame des tissus a été détruite.

Le verre soluble peut servir, dans l'impression des étoffes, pour remplacer l'albumine employée pour fixer les couleurs. On ne mélange les couleurs avec le verre soluble que peu de temps avant l'application. Les tissus imprimés de cette manière résistent parfaitement à la lessive, à moins que la matière colorante elle-même ne soit attaquable par l'alcali.

Une application analogue du verre soluble plus ou moins riche en silice a été indiquée par M. Reimann (4), qui en parle avec beaucoup de conviction. Il fait remarquer que le verre soluble jouit d'un grand pouvoir absorbant pour les matières colorantes en dissolution.

La silice précipitée d'une solution de verre soluble possède à un degré étonnant la propriété d'attirer de leurs solutions les couleurs dites *substantives* et de se colorer par les couleurs *adjectives*, après mordançage, exactement comme la fibre textile et avec une solidité au moins égale. Les couleurs d'aniline surtout s'unissent avec une singulière facilité à la silice. De la poudre de silice bien lavée prend rapidement, dans les solutions d'une couleur d'aniline, une coloration intense que le lavage à l'eau ne fait pas disparaître et qui ne cède qu'à l'eau bouillante. On peut, par ce procédé, obtenir des poudres de toutes nuances, pouvant être utilisées dans la peinture des corps solides ou dans les couleurs d'impression pour tapis.

Mais un usage plus important que le précédent, c'est celui qu'on fait du verre soluble dans la teinture. Sur des tissus de fibres qui, comme celles du coton, ne retiennent pas facilement les couleurs substantives directement sans un apprêt préalable, on peut facilement fixer ces couleurs, surtout celles d'aniline, au moyen de la silice. Il suffit de faire traverser au coton une solution de verre soluble pour lui donner la propriété d'attirer les couleurs. Cette propriété est plus accentuée si l'on décompose le verre soluble sur la fibre; pour cela, on trempe le coton imbibé de la solution silicatée dans un acide étendu, de manière à revêtir la

---

(1) Voyez sur ce sujet, comme sur le verre soluble en général, un petit opuscule de W. van Bœrle, fabricant de verre soluble à Worms : *Études sur le verre soluble.*

(2) Kremler. *Dingler's Polytechnisches Journal,* t. CLXXXVI, p 246.

(3) *Chemical Society Journal*, 1865, p. 70. — *Wagner's Jahresbericht,* 1865, p. 580.

(4) Kuhlmann. *Su. deutsch Gewerberig.*, 1860, p. 88.

fibre d'un précipité de silice. En lavant ensuite le coton avec soin et en le plongeant dans la couleur, il prend une coloration d'une fraîcheur éclatante; cette teinture est, de plus, chose très-importante au point de vue de l'usage, plus solide et plus réfractaire au savon que lorsque le mordançage est fait avec tout autre ingrédient, notamment avec les mordants de tannin, qui sont le plus fréquemment employés pour le coton.

Le pouvoir de la silice d'attirer et de retenir les matières colorantes est aussi d'une grande utilité dans la teinture de la laine. Contrairement à sa manière de se comporter avec toutes les autres couleurs d'aniline, la laine ne peut pas absorber le vert de cette provenance. Un passage dans du verre soluble, suivi d'une teinture avec une solution tiède de vert d'aniline et d'un bain de quelques instants dans un acide, produit la coloration verte.

D'après les expériences de W. Reimann, la silice peut aussi se teindre par les couleurs négatives, vu qu'elle absorbe exactement, comme la fibre végétale, les divers mordants, tels que l'acétate d'alumine, l'acétate de fer, etc.

C'est bien la silice qui fixe les couleurs et non les matières étrangères qui, en faible quantité, s'y trouvent mêlées, comme on pourrait le croire, parce que parmi elles se trouve aussi de l'alcali, et qu'un mordant d'alcali peut aussi fixer les couleurs d'aniline sur coton. Reimann en fait la démonstration, car toutes les couleurs qui ont été obtenues sur la silice, il les a produites aussi sur du verre rongé à l'acide fluorique. Ici l'hypothèse de la présence d'alcali libre n'est plus admissible. Si l'attraction des couleurs par la silice est due à la conformation physique de ses surfaces, le verre corrodé par un mordant convenable doit donner les mêmes résultats que la silice elle-même. Or, c'est en effet ce qui a lieu. Le verre, préparé par l'acide fluorique, fixe les couleurs d'aniline aussi bien que la silice; les endroits attaqués par l'acide peuvent être teints avec des couleurs négatives. Sur le verre, les couleurs paraissent plus claires, par suite de la moindre étendue de la couche mordancée, mais elles sont aussi solides que celles qui sont fixées sur la silice.

Bien qu'au point de vue de l'importance industrielle aucune autre combinaison du silicium n'égale la silice et les silicates, nous devons cependant dire quelques mots de l'*acide hydrofluosilicique* qui, dans ces derniers temps, a joué un certain rôle dans l'industrie chimique.

Le gaz fluosilicique était déjà connu de Scheele. Priestley également l'avait obtenu, mais il le confondit avec l'acide fluorique (*fluor acid air*); sa nature et sa composition ne furent établies que par Gay-Lussac et Thenard. Ce gaz se forme toujours lorsque de l'acide fluorhydrique se trouve en contact avec de l'anhydride silicique ou avec des silicates. On pourrait, par analogie avec le chlorum de silicium, croire que, dans ce cas, le fluorure de silicium SiF^4, au contact de l'eau, reproduit de nouveau de l'acide fluorhydrique et de l'acide silicique. Il se sépare en effet de la gelée de silice lorsque du fluorure de silicium est mis en contact avec de l'eau, mais il ne se forme point d'acide fluorique; c'est l'acide hydrofluosilicique qui prend naissance, d'après l'équation :

$$3\,SiF^4 + 4\,H^2O = Si(OH)^4 + 2\,H^2SiF^6$$

Dans les laboratoires, on se procure toujours de l'acide fluosilicique en dirigeant du gaz fluorure de silicium dans l'eau. Mais la préparation du fluorure de silicium, au moyen d'un silicate de spath fluor soumis à l'action de l'acide sulfurique, s'exécute mal sur une grande échelle, lors même que l'on remplace le sphath naturel par le fluorure de calcium résultant des transformations de la cryolithe ou par la cryolithe même. Les propriétés de l'acide hydrofluosilicique rendent sa préparation industrielle désirable au plus haut degré; rappelons surtout cette particularité remarquable, qu'il forme des sels peu solubles précisément avec les métaux avec lesquels, tous les autres acides, fournissent des sels très-solubles (métaux alcalins). Le fluosiliciure de potassium surtout se distingue par son insolubilité; de sorte que l'acide hydrofluosilicique nous fournit un moyen de séparer le potassium du sodium et du magnésium. Le fluosiliciure de baryum est également difficilement soluble; au contraire, le fluosiliciure de strontium est très-soluble.

Dans leurs recherches sur la composition du spath fluor, Gay-Lussac et Thenard chauffèrent ce corps au rouge blanc avec de l'anhydride borique fondu, et ils découvrirent ainsi le

fluorure de bore. L'analogie qui existe entre le bore et le fluor conduisit facilement à substituer l'anhydride silicique au borique pour obtenir le fluorure de silicium. Cependant les expériences exécutées dans ce sens n'eurent pas de succès. Sainte-Claire Deville essaya également d'obtenir le silicium par ce moyen; mais, en chauffant le mélange de sable et de spath fluor en présence de la vapeur d'eau, il n'en résulta pas de fluorure de silicium, mais on obtint directement de l'acide fluosilicique. L'exécution en grand du procédé ne répondit pas aux espérances que fit concevoir l'expérience du laboratoire (1).

Tessié du Motay, à Metz, fut le premier qui, s'appuyant sur les expériences antérieures et sur les conseils de Sainte-Claire Deville et Lechatellier, réalisa la fabrication en grand du fluorure de silicium, en ayant recours au pouvoir réducteur du charbon. Un mélange de silice, de spath fluor et de charbon étant chauffé dans une cornue, il se forme une quantité d'oxyde de carbone qui correspond au tiers de l'oxygène contenu dans la silice. Le charbon agit donc en réduisant la silice. Environ les 60 pour 100 du fluor du fluorure de calcium sont obtenus à l'état de fluorure de silicium.

Pour exécuter l'opération en grand, Tessié du Motay fait mêler ensemble du spath fluor, de la silice et de l'argile dans des proportions qui permettent la formation de fluorure de silicium et de scories; celles-ci sont analogues aux scories des hauts-fourneaux. Le mélange étant réduit en poudre, on le mêle avec une quantité suffisante de charbon et on l'humecte avec de l'eau. On façonne la masse en briques, que l'on dessèche et qu'on jette ensuite, avec une quantité de coke, dans des fours à manche de 10 à 12 mètres de hauteur, qui sont déjà remplis de coke incandescent. On procède comme pour les hauts-fourneaux métallurgiques.

Pendant que la masse fond, il se développe des quantités abondantes de gaz fluorurure de silicium. La scorie qui résulte de l'opération se compose principalement de silicate de calcium, mais elle retient toujours 15 à 20 pour 100 du spath fluor employé. Les gaz qui, en outre du fluorure de silicium, sont l'azote, l'oxyde de carbone et l'acide carbonique, se rassemblent dans un appareil placé au-dessus de la gueule du four, et de là se rendent dans des vases condensateurs en bois. Dans ces derniers se trouvent des plaques de verre formant des plans inclinés sur lesquelles coule constamment une nappe d'eau. Le gaz pénètre dans les interstices étroits que laissent entre elles les plaques de verre et s'y décompose au contact de l'eau. La silice dépose au fond du vase; l'acide fluosilicique se dissout. Les vases de condensation sont au nombre de cinq; la liqueur du dernier vase est portée dans l'avant-dernier, et ainsi de suite; par cette circulation continue, on obtient l'acide aussi concentré que possible. Un appareil agitateur, animé d'un mouvement de rotation rapide pour diviser l'eau en petites gouttes, faciliterait la décomposition et remplacerait avec avantage les plaques de verre. On ne peut pas obtenir l'acide avec une densité supérieure à 10° Baumé. Pour les besoins de l'industrie, on se contente de 5° Baumé. Un acide de 10° Baumé ou d'une densité de 1.072 contient, d'après Stolba (2), à peu près 9 pour 100 $2\,HF,\,SiF^4$; un acide de 5° Baumé, dont la densité est 1.034, 4.3 pour 100 $2\,HF\,SiF^4$. 100 litres d'un tel acide équivalent à 9 kilogrammes d'acide sulfurique des chambres. Son prix de revient étant au moins de 2 francs, tandis que celui de l'acide sulfurique est de 0 fr. 50 c., il est clair que l'acide fluosilicique ne pourra jamais remplacer dans l'usage général l'acide sulfurique, quatre fois moins cher que lui, et ne sera employé que pour ses propriétés particulières (3).

Tessié du Motay, pour l'exploitation de son invention, s'associa avec un propriétaire de fafrique, E. Karcher, à Sarrebruck. Dans la suite, d'autres industriels accédèrent à l'entreprise. Ferd. Bothe soumit le procédé à un examen scientifique au point de vue des réactions et de l'exécution, et l'on décida la création d'une fabrique, près de Sarguemines, à Grossblittersdorf-Welferdingen, sur la Saar. Le procédé y fut exécuté jusqu'en 1870-1871. L'importance de cette fabrication a été reconnue, à l'occasion de l'Exposition uuiverselle de Paris, en 1867, par une médaille d'or déernée à Tessié du Motay (4).

---

(1) Balard. *Rapport du Jury international*, Paris, 1868, t. VII, p. 135.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIX, p. 129 et XC, p. 193.
(3) Balard. *Rapport du Jury internatianal*, Paris, 1868, t. VII, p. 136.
(4) *Wagner's Jahresbericht*, 1868, p. 265.

La fabrique de Grossblittersdorf s'est arrêtée à la suite de la grande guerre franco-allemande, et n'a plus repris depuis. Cependant les événements ne sont pas la seule cause de cette cessation : l'exécution en grand du procédé laissait aussi à désirer.

Le fluorure de silicium n'est pas décomposé par l'eau d'une manière complète. ce qui d'abord cause de grandes pertes et, en outre, crée des différends avec les habitants du voisinage. De plus, pendant l'opération il se forme de l'acide fluorhydrique que, malgré un contact prolongé avec la silice, on ne peut chasser complétement du liquide, et dont la présence est très-nuisible pour la plus importante des applications de l'acide, la décomposition des chlorures de potassium et de sodium. Enfin, et c'est là l'obstacle le plus considérable au succès de la fabrication, on a constaté que les fluosiliciures de potassium et de sodium, qui résultent de la réaction qu'on vient de mentionner, ne sont qu'incomplétement décomposables par la chaleur en fluorure de silicium et fluorure alcalin (1).

Quant aux applications de l'acide fluosilicique, il est naturel qu'on utilise avant tout sa propriété de former avec les alcalins des combinaisons difficilement solubles. Et, en effet, le plus important des usages qu'on en fait, c'est la préparation de fluosiliciure de potassium au moyen des sels de potasse de Stassfurt. A une solution saturée de chlorure de potassium, renfermée dans de grandes cuves de bois, on ajoute la quantité correspondante d'acide hydrofluosilicique (100 litres d'acide à 5° Baumé pour 7 kilogrammes de chlorure de potassium). Lorsque le précipité gélatineux s'est déposé, on fait écouler le liquide surnageant, lequel renferme une quantité d'acide chlorhydrique équivalente à celle de l'acide fluosilicique employé. On rassemble les précipités sur des filtres de feutre, on laisse égoutter et l'on dessèche. Le prix de vente de ce produit est de 120 francs pour les 100 kilogrammes (2).

Nous rappellerons que le fluosiliciure de magnésium est très-soluble, de sorte qu'on pourrait s'en servir pour séparer les sels de potassium des composés magnésiens qui les accompagnent; cette séparation peut s'opérer aussi bien pour les sels de Stassfurt que dans les eaux-mères des marais salants. Les combinaisons du sodium peuvent également être précipitées à l'état de fluosiliciure de sodium.

Les deux fluosiliciures alcalins doivent ensuite être transformés en alcalis caustiques. En les chauffant dans des cornues à gaz, il se dégage du fluorure de silicium gazeux que l'on décompose par l'eau comme celui formé dans le four à réverbère; ce qui reste est du fluorure alcalin. Mais cette décomposition n'est pas complète. A Grossblittersdorf, on a constaté qu'il reste toujours une grande quantité de substance non décomposée, même après une calcination de vingt-quatre heures, à une température très-élevée et avec emploi d'air comprimé ou d'air raréfiié (3).

Le fluorure de calcium étant insoluble, on peut décomposer les fluorures alcalins par la chaux vive, ou bien obtenir une double décomposition au moyen du carbonate de chaux, d'après un procédé que W. Kessler s'est fait breveter pour la fabrication du carbonate de soude, au moyen du sel marin décomposé par l'acide fluosilicique. Déjà, par la simple ébullition avec de la craie, le fluorure de sodium ou de potassium est amené à l'état de carbonate de potasse ou de soude; comme produit secondaire, on obtient du fluorure de calcium qu'on peut faire resservir à la préparation de l'acide hydrofluosilicique. Même le fluosiliciure de sodium non calciné peut, d'après Kessler, être transformé, par l'ébullition avec la craie, en carbonate de soude.

La décomposition des chlorures alcalins par l'acide fluosilicique et la préparation des alcalis caustiques et des carbonates alcalins, au moyen des fluosiliciures de potassium et de sodium, ne sont point des faits nouveaux. Déjà, en l'année 1837, les chimistes Spilsbury et Maugham se firent breveter, pour l'Angleterre, une méthode de préparation de carbonate de soude au moyen d'acide fluosilicique et de sel marin.

Anthon expérimenta ce procédé en 1840, et le trouva bon et peu coûteux. Lechatellier et

---

(1) Le rapporteur est redevable de ces détails à l'obligeance de M. le docteur Bothe, directeur actuel de l'École professionnelle de Gœrlitz.

(2) Balard, *loc. cit.*

(3) Communication épistolaire de M. le docteur Bothe.

Kessler en 1858, employèrent également, avec succès, l'acide fluosilicique à la fabrication du carbonate de soude. Néanmoins, c'est à Tessié du Motay que revient le mérite d'avoir le premier réalisé la fabricaton de cet acide sur une grande échelle.

La préparation des alcalis et de leurs carbonates n'est pas le seul service que l'acide fluo silicique rend à l'industrie.

Le fluosiliciure de potassium est, par lui-même, une combinaison très-appropriée pour transmettre aux végétaux la potasse, si précieuse pour leur nutrition. On a aussi indiqué l'acide fluosilicique pour la décomposition des os, des phosphorites, des sombrerites, destinés aux engrais artificiels.

L'acide fluosilicique pourrait aussi jouer un rôle important dans la fabrication du sucre. Les sels, surtout les sels alcalins que renferme la mélasse, constituent un des obstacles qui s'opposent à l'obtention du sucre cristallisable contenu dans la masse. Ainsi que l'ont proposé W. Kletzinski (1) et, plus tard, Marix, ces sels peuvent être extraits par l'acide fluosilicique.

D'après Marix (2), on étend la mélasse d'eau jusqu'à ce qu'elle ait perdu sa consistance épaisse; on la mélange ensuite avec une quantité convenable d'acide silicique, avec lequel les alcalis se combinent lentement et se séparent. On isole la liqueur du précipité, on la traite par la craie, afin de neutraliser une certaine quantité d'acide qui pourrait avoir été en excès, puis on filtre. On procède ensuite de la manière habituelle pour obtenir le sucre. Ce procédé est aussi applicable au jus de betterave et au sucre de canne, soit avant, soit après le clairçage. Le prix élevé de l'acide hydrofluosilicique est cause que le procédé n'est suivi que dans un petit nombre de fabriques. A l'heure qu'il est, l'emploi de cet acide est complétement abandonné dans l'industrie sucrière.

Combe et Wrihgt recommandent l'acide hydrofluosilicique pour la fabrication du verre et de la porcelaine (3). Pour le verre, au lieu de la chaux, ils veulent employer le fluosiliciure de calcium, soit pur, soit mélangé de fluosiliciure de baryum; le carbonate de potassium serait aussi avantageusement remplacé par le fluosiliciure de potassium. Ce qui est d'une importance encore plus grande, c'est que dans les poteries anglaises, on peut substituer de l'acide fluosilicique à l'acide borique dans ses combinaisons avec la chaux d'alumine et autres bases. Cependant cette application des fluosiliciures métalliques dans la verrerie et la céramique doit présenter des inconvénients à cause du développement, pendant la fusion, de vapeurs de fluorure de silicium; cette remarque a déjà été faite par F. Stolba (4).

L'acide fluosilicique a été proposé et employé à un grand nombre d'autres usages; nous nous bornerons à les énumérer : Préparation de marbres artficiels, fixation des couleurs dans la stéréochromie, préparation d'acide tartrique, substitution à cet acide ainsi qu'au mordant de bouze de vache dans la teinture et l'impression des tissus, blanchiment des épingles, décalcification du jus de betterave, etc.

Mentionnons encore qu'avec l'acide fluosilicique, employé comme caustique, on obtient une patine d'une beauté incomparable sur laiton, bronze, zinc et melchior. Une fabrique française prépare, au moyen du fluosiliciure de sodium, des alliages durs, riches en silicium.

Tout récemment on a essayé d'introduire cet acide dans l'industrie de l'ammoniaque. T. Christi (5) a pris un brevet, en Augleterre, pour un traitement des eaux ammoniacales, d'après lequel les eaux chargées d'ammoniaque et autres matières azotées, comme celles qui proviennent d'usines de gaz, égouts, etc., sont acidulées, puis mélangées avec une solution d'acide fluosilicique, de fluorure de silicium, de chlorure de silicium ou d'un silicate alcalin.

---

(1) Kletzniski. *Mittheilungen aus dem Gebiete der Chemie*, Vienne, 1865. — *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 495.

(2) *Annales du génie civil*, 1869, p. 299. — *Bulletin de la Société chimique*, 1869, p. 446. — *Wagner's Jahresbericht*, 1859, p. 417.

(3) F. Combe et J. Wright. *Génie industriel*, 1864, p. 50. — *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 310

(4) Stolba. *Journal für praktische Chemie*, t. XCVI, p. 34.

(5) T. Christi. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1873, p. 977. — *Wagner's Jahresbericht*, 1873, p. 312.

Ces substances entraînent les matières en suspension et en dissolution. Le précipité demi-solide, appelé *silicoïde* par le propriétaire du brevet, constitue la matière première avec laquelle, par les procédés connus, on fabrique des sels ammoniacaux.

Bien que l'acide hydrofluosilicique ait déjà rendu de grands et nombreux services à l'industrie chimique, on n'en a pas encore tiré toute l'utilité dont il est susceptible, et il est fort à désirer que la science et l'industrie unissent leurs efforts pour faire disparaître les imperfections que peut encore présenter la fabrication de cet acide.

(*La suite des rapports à la prochaine livraison.*)

REVUE DES MÉTHODES D'ANALYSE DES PRODUITS INDUSTRIELS

Par M. A.-Gabriel Pouchet.

Dosage du tannin.

Je m'occuperai plus spécialement ici du dosage du tannin contenu dans les écorces de chêne employées pour l'industrie du tannage, tout en indiquant en même temps dans quelles conditions et dans quelles limites de sensibilité il sera possible d'étendre les procédés décrits à l'essai de l'acide tannique contenu dans d'autres matières.

Les méthodes de dosage qui ont été proposées pour arriver à ce but sont fort nombreuses, et leur diversité indique l'importance que ce titrage peut avoir pour l'industrie des tanneurs.

Outre le dosage du tannin contenu dans les diverses écorces, l'industriel a encore besoin d'évaluer la richesse en tannin des liqueurs ayant déjà plus ou moins séjourné dans les fosses et servi aux opérations du tannage, et le titre en acide tannique pur des extraits secs qui sont fort employés.

Les diverses matières qui accompagnent l'acide tannique dans ces produits sont fort nombreuses et diffèrent beaucoup suivant la provenance. Cette grande diversité de substances, constituant des impuretés, rend difficile le dosage exact et le choix de la méthode qui, dans la plupart des cas, doit relever seulement de la sagacité et de l'expérience acquises précédemment par l'opérateur.

Je vais passer en revue les méthodes qui ont été successivement proposées.

I. — Davy traite 30 grammes d'écorce finement pulvérisée par $^1/_2$ litre d'eau bouillante. L'eau bouillie au préalable, pour la bien priver d'air, est ajoutée encore en ébullition dans la fiole contenant l'écorce, et l'on bouche hermétiquement pour éviter l'action de l'air sur la solution tannique.

Au bout de vingt-quatre heures, on filtre la liqueur, on en prélève, suivant la richesse présumée de l'écorce, 100 ou 200 centimètres cubes; on les porte à une douce chaleur dans un vase en verre de Bohême, et on y ajoute goutte à goutte au moyen d'une burette graduée, en ayant soin d'agiter continuellement, une solution de gélatine formée en dissolvant 15 à 20 grammes de gélatine d'os blanche aussi purifiée que possible et séchée à 100 degrés dans 1000 centimètres cubes d'eau.

Lorsque le précipité, très-abondant au commencement de l'opération, paraît cesser de se produire, on porte à l'ébullition pour le rassembler, on le laisse déposer, et on ajoute avec précaution à la solution claire quelques gouttes de la liqueur de gélatine, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus le moindre nuage, et en ayant soin de porter le mélange à l'ébullition après chaque addition.

Le précipité est filtré, parfaitement lavé à l'eau tiède, séché à 100 degrés et pesé. Du nombre de centimètres cubes de solution de gélatine employés, on déduit le poids de cette substance contenue dans le précipité. La différence représente le poids du tannin précipité par la gélatine et contenu dans le volume de liqueur tannante employé.

Cette méthode, assez rapide et d'une exécution très-simple, est loin de donner des résultats

satisfaisants; aussi a-t-on beaucoup cherché à la modifier pour la rendre plus exacte. Le tannate de gélatine est, en effet, légèrement soluble, surtout à chaud, dans les solutions salines, et, de plus, il est souvent très-difficile de déterminer dans une liqueur assez colorée le moment précis où la solution de gélatine cesse de faire naître un précipité.

Ainsi, tel est, à peu de chose près, le procédé de Meunier et Warington. Ce dernier avait proposé d'opérer par la méthode volumétrique, mais il est presque impossible d'arriver de cette manière à un résultat exact, parce que la solution reste toujours un peu trouble et à cause de la lenteur avec laquelle le tannate de gélatine se dépose. On arrive à le rassembler plus rapidement et mieux en portant la liqueur à l'ébullition, ou bien, comme l'a proposé plus tard G. Müller, en ajoutant un peu d'alun à la solution de gélatine.

Schulze se sert aussi d'une solution titrée de gélatine qu'il sature de sel ammoniac, et il sature également du même sel la solution tannique à titrer. De cette façon, le précipité se rassemble plus vite et en gros flocons. Le sel ammoniac commence par donner dans la solution tannifère un précipité qui se redissout ensuite dans un excès de réactif.

Dans tous ces procédés de dosage, il faut commencer par connaître le titre exact de la solution de gélatine. Pour cela, on peut comparer la richesse des produits essayés à celle d'une substance tannifère d'excellente qualité que l'on choisit comme type. On détermine, par exemple, la quantité de solution de gélatine (en poids ou en volume, suivant qu'on opère par pesée ou volumétriquement) qu'il faut employer pour précipiter complétement le tannin contenu dans 50 ou 100 centimètres cubes d'une solution de 50 grammes de noix de galle très-riche dans 1 litre d'eau (en opérant pour faire la dissolution comme dans le procédé Davy), et on admet que ce produit égale 100; de telle sorte qu'on évalue la richesse des matières tannifères que l'on essaie par rapport à cette noix de galle prise comme substance normale.

Ou bien, et ce second procédé est plus rationnel en ce qu'il donne la quantité absolue de tannin, on titre la solution de gélatine en cherchant quelle quantité en poids ou en volume il en faut pour précipiter complétement 10 centimètres cubes d'une solution à 1 gramme par litre de tannin pur et séché à 90 degrés.

Müller a trouvé de la sorte que, pour 5 parties en poids de tannin, il faut employer 155 parties en poids de sa solution alumineuse de gélatine, soit 31 parties de sa solution de gélatine pour 1 de tannin, ce qui correspond à $0^{gr}.95$ de gélatine pure et sèche pour 1 gramme de tannin.

La solution de Müller est faite en dissolvant $30^{gr}.700$ de gélatine aussi pure que possible dans 1 litre d'eau distillée et ajoutant à la liqueur $7^{gr}.800$ d'alun sec en poudre.

De quelque façon que l'on opère, cette méthode, qui est cependant une des plus simples et des plus anciennement employées, est encore sujette à d'assez sérieuses causes d'erreur, outre son peu de rapidité.

On doit d'abord faire et titrer, au moment même de chaque dosage, la solution de gélatine, à cause de sa très-facile et rapide altérabilité.

Ensuite, comme l'on procède par tâtonnements pour déterminer le point où les deux solutions sont entièrement précipitées l'une par l'autre, ce qui est assez long et délicat, on doit éviter de verser d'un seul coup une quantité, même assez minime (2 ou 3 centimètres cubes, par exemple), de la solution de gélatine dans la solution tannifère, parce que le précipité qui se forme alors pourrait englober une plus ou moins forte proportion de la liqueur dans laquelle on veut doser le tannin et le soustraire ainsi à la précipitation. Il est même bon de verser goutte à goutte la solution de gélatine dans celle de tannin et d'agiter sans discontinuer.

Le terme de la réaction se reconnaît dans tous les cas à ce qu'une goutte de la solution que l'on essaie ne donne plus de coloration bleu violacé avec les sels de protoxyde de fer, ce qui indique que le tannin est complétement précipité.

Pour éviter l'emploi de la solution de gélatine et son titrage préalable, Bell-Stephens faisait tremper pendant douze heures, dans une dissolution faible de substance tannifère faite avec de l'eau à 30 degrés, des peaux refendues qui la dépouillent à peu près, en sept ou huit heures, de toute la matière tannante.

L'augmentation de poids des peaux qui avaient été séchées et pesées à l'avance indique la proportion de tannin contenue dans la solution.

Les nombres que l'on obtient ainsi sont à peine approximatifs, tant sont nombreuses les différentes causes d'erreur qui rendent ce procédé presque impraticable.

Les peaux peuvent, en effet, absorber ou laisser dans la liqueur des sels ou différentes matières organiques, suivant la façon dont on a pratiqué l'épilage et le lavage. Je reviendrai sur ce sujet en parlant du procédé proposé dernièrement par MM. Müntz et Rumspacher.

Kammer eut l'idée de doser l'acide tannique au sein d'une solution qui le renferme, mélangé à d'autres substances, en prenant le poids spécifique de cette solution, éliminant l'acide tannique de cette solution sans faire éprouver d'autre changement à la liqueur, puis prenant de nouveau le poids spécifique. La diminution de ce poids spécifique est évidemment proportionnelle à la richesse de la liqueur en acide tannique.

Mais on retombe ici dans les inexactitudes signalées à propos du procédé Bell-Stephens. La peau épilée et lavée peut seule enlever l'acide tannique à la solution sans autre changement *apparent* dans la nature de la liqueur.

Cependant, en précipitant le tannin par une solution titrée de gélatine pure, et évaporant ensuite la liqueur pour la ramener au volume primitif, la nouvelle densité pourrait être un contrôle de la première opération (dosage par la solution titrée de gélatine).

MM. Müntz et Ramspacher ont publié en janvier 1875, dans un journal, un procédé de dosage du tannin fort simple et d'une exécution des plus faciles, mais qui ne paraît pas devoir remplacer les autres méthodes de dosage plus ou moins compliquées, à cause du peu de concordance que l'on peut obtenir dans les divers essais. (Pour la description de ce procédé, voir le *Moniteur scientifique*, livraison de janvier 1875, p. 92.)

Les mêmes causes d'erreur qui rendent si incertains les procédés de dosage par absorption du tannin au moyen des peaux refendues ou de la peau en poudre, procédés que MM. Müntz et Ramspacher disent avoir reconnus *inexacts*, viennent se présenter ici.

On sait avec certitude, d'ailleurs, que la peau absorbenon-seulement le tannin, mais encore d'autres corps étrangers, notamment des matières colorantes qui existent souvent en proportion assez notable dans les dissolutions où l'on a besoin de doser le tannin.

D'une longue et consciencieuse étude sur la théorie du tannage, publiée également dans le *Moniteur scientifique* par M. A. Reimer (1), il ressort que ces divers moyens d'absorption du tannin par les peaux, de quelque façon qu'on les emploie, ne peuvent donner de résultats exacts et surtout de résultats comparables.

D'autre part, les recherches chimiques et micrographiques de M. Rollet, publiées dans les *Comptes-rendus* de l'Académie de Vienne, ont fait voir que les solutions alcalines faibles de baryte et de chaux (c'est cette dernière dont on se sert pour l'épilage), tout en ne détruisant pas la texture anatomique des peaux, les décomposent en leurs éléments constitutifs, en séparant les faisceaux élémentaires et en isolant les fibrilles. Une petite proportion de substance albuminoïde, considérée comme identique avec la *mucine* de Eichwald, mais que M. A. Reimer a montrée être différente et qu'il a appelée *coriine*, à laquelle est dû l'accolement des fibres, se trouve en même temps dissoute et peut être isolée en neutralisant la solution.

Les acides étendus agissent de la même manière, et, de plus, produisent un gonflement considérable de la peau, ce qui rend sa dissociation encore plus facile; mais il n'y a que faible dissolution de la matière albuminoïde, il y a seulement séparation plus facile des éléments.

La présence des sels alcalins et alcalino-terreux rend la coréine soluble dans l'eau et soluble en petite quantité dans les acides étendus.

La substance formant les faisceaux laminaires ou fibrilleux du tissu conjonctif, et qui a été appelée *géline* par M. Gannal, possède les mêmes propriétés. Elle se dissout en se transformant en gélatine et en syntonine provenant des matières albuminoïdes qui l'accompagnent.

M. Reimer n'a pas observé dans ce dernier cas la formation de gélatine, mais d'une substance analogue à la fibroïne de la soie de Cramer, et à laquelle il a donné le nom de *fibroïne*

(1) Voir *Moniteur scientifique*, année 1873, livraisons 379, juillet, p. 584; 380, août, p. 688; 381, septembre, p. 771; 382, octobre, p. 865. Extrait du *Journal polytechnique de Dingler*, 1872.

de la peau. Quoi qu'il en soit, il reste certain que ces éléments sont attaqués et en partie transformés par l'action des acides et des alcalis, surtout en présence de sels.

On conçoit dès lors que la peau, après avoir été épilée pour servir à l'absorption du tannin, et malgré qu'on lui ait fait subir à grande eau des lavages répétés, peut céder à la solution tannifère une plus ou moins forte proportion de ces matières solubles et même d'éléments histologiques qui viennent alors, quelle que soit la méthode employée, fausser les résultats.

Ce fait a été constamment observé lors d'essais de dosage de tannin dans des produits divers par la méthode de MM. Müntz et Ramspacher aussi bien que par celles de Bell-Stephens et de Kammer. Pourtant, dans cette dernière méthode de dosage, les écarts sont moins sensibles, la densité aréométrique pouvant être très-peu changée dans un volume de liquide un peu fort.

M. Müntz lui-même, dans ses recherches sur la constitution des cuirs et le tannage des peaux, établit que 100 parties de peaux ont donné un déchet de 4.75 qui se seraient *décomposés pendant le tannage.* Il est vrai que l'auteur ne dit pas de quelle manière il faut entendre cette décomposition. Les recherches que j'ai eu lieu de faire à propos de sa méthode de dosage du tannin me portent à croire qu'il s'agit ici d'une dissolution des matières albuminoïdes dont il a été question plus haut, et peut-être aussi d'une séparation d'éléments figurés.

Des recherches microscopiques m'ont toujours fait découvrir des fibrilles en nombre plus ou moins grand dans les solutions tannifères filtrées à travers une peau, et cela, malgré le mode d'épilage employé et en me servant de peaux à divers états de dessiccation.

Si l'on se sert d'une peau épilée avec soin, lavée à plusieurs reprises, exprimée et presque sèche, les solutions mettent alors un temps très-long à filtrer, et l'on n'est pas beaucoup plus à l'abri des chances d'erreur.

De plus, M. Müntz conclut encore de ses recherches sur le tannage que la substance absorbée par la peau est différente du tannin, car elle n'a pas la même composition chimique que lui.

Comment alors avoir l'espoir de fonder une méthode de dosage basée sur cette absorption?

Les peaux épilées à la chaux retiennent malgré tous les lavages une proportion sensible d'alcali dont on ne peut pas les débarrasser.

Le même effet se produit, moins énergiquement cependant, avec des solutions acides. Des peaux, traitées respectivement par l'eau de chaux et l'acide chlorhydrique au centième, lavées un très-grand nombre de fois et mises en suspension dans l'eau, continuent, bien que très-lentement, à se dissocier en leurs éléments anatomiques et à laisser dissoudre la coriine, qui n'est peut être qu'un produit de transformation de ces éléments. En décantant l'eau, on peut retrouver au microscope ces éléments rassemblés au fond des vases. Il doit s'ensuivre que, dans le procédé de dosage de MM. Müntz et Ramspacher, où l'on emploie pour faire filtrer les liqueurs tannifères une pression ou une aspiration assez considérables, cette dissociation doit se faire plus aisément encore.

De plus, j'ai constamment observé dans les liqueurs filtrées à travers la peau, et cela n'importe à quelle époque de la filtration elles aient été recueillies, la réaction de l'acide tannique avec les sels de protoxyde de fer.

En employant une solution de tannin pur, la liqueur filtrée donnait encore très-nettement une coloration violet-noir avec le sulfate de protoxyde de fer, et à l'évaporation un poids de résidu solide qui s'est élevé pour certains essais jusqu'à 5 pour 100 dans le cas où cette liqueur ne devrait pas donner de résidu appréciable.

Je crois pouvoir expliquer ces résultats de la façon suivante : Dans des essais tentés avec des peaux épilées, lavées, puis exprimées et presque sèches, mettant par conséquent un temps très-long à laisser filtrer la liqueur tannifère, j'ai pu observer que l'action de l'acide tannique contenu dans la solution s'exerçait seulement à la surface de la peau en contact avec la solution astringente, et ne s'étendait pas à plus de 1 ou 2 millimètres au plus. De cette façon, la portion d'épaisseur de peau sur laquelle n'avait pas agi l'acide tannique, se trouvant en contact avec la solution saline acide (je parle ici de décoctions d'écorces de chêne) presque entièrement débarrassée de tannin, subissait les transformations que j'ai signalées plus haut;

et, en effet, dans ces essais, je trouvais toujours un poids de résidu encore supérieur à celui obtenu avec une peau filtrant plus rapidement.

Ce procédé de dosage me paraît donc, comme ceux qui précèdent et qui lui sont analogues, sujet à de trop nombreuses causes d'erreur pour être employé avec sécurité.

II. — Le tannin ayant la propriété d'être précipité de ses solutions par un grand nombre de sels métalliques, on devait chercher à le doser par ce moyen. Un grand nombre d'expérimentateurs et d'analystes ont tenté d'arriver à ce but; mais, dans presque tous ces nouveaux procédés, l'incertitude du dosage est au moins aussi grande.

Handtke a proposé de doser le tannin dans une solution étendue au moyen de l'acétate de peroxyde de fer en solution titrée, contenant un excès d'acétate de soude et d'acide acétique libre.

Gerland emploie l'émétique en solution titrée également. La solution dont il se sert contient 2gr.530 d'émétique séché à 100 degrés. Chaque centimètre cube précipite 0gr.005 d'acide tannique en solution.

Ces procédés sont d'une application délicate; il est très-difficile de constater avec exactitude le point où se termine la précipitation; de telle sorte que l'on n'est jamais sûr des résultats.

Wildenstein a proposé une méthode encore moins certaine, reposant sur la réaction de l'acide tannique sur l'oxyde de fer hydraté.

On s'est aussi servi de l'alumine en gelée, qui, agitée avec le tannin, paraît l'absorber entièrement, puisque la liqueur ne colore plus ensuite les sels de fer.

Ces oxydes peuvent produire dans les solutions auxquelles on les ajoute des décompositions ou substitutions qui faussent les résultats d'une façon difficile même à déterminer.

On a cherché aussi dans l'emploi des sels doubles de cuivre et d'ammoniaque un précipitant qui permît de reconnaître plus aisément la fin de la réaction; mais les nombres que l'on obtient ainsi pour l'acide tannique sont très-variables, suivant la quantité d'ammoniaque employée.

On a essayé également la précipitation du tannin par des solutions titrées de sels d'alcaloïdes, de sulfate de cinchonine notamment; mais, outre que le terme de la précipitation est toujours très-difficile à saisir nettement, on n'obtient de résultats exacts qu'en essayant des tannins presque purs. Le titrage des écorces ne peut donc être exécuté par ce moyen, qui peut seulement servir de contrôle au dosage de l'acide tannique pur contenu dans une solution normale de ce corps servant à fixer le titre d'une liqueur d'épreuve, soit de gélatine, soit d'autres substances.

J'arrive à la méthode de Fleck, modifiée par Wolf. Elle repose sur ce fait que l'acide tannique, de même que l'acide gallique, sont précipités complétement de leurs dissolutions par l'acétate neutre de cuivre, et qu'en outre le gallate de cuivre est soluble dans le carbonate d'ammoniaque, tandis que le tannate reste comme résidu. On peut donc, à l'aide de cette méthode, opérer la séparation des acides que je viens de nommer, ce qui lui donne sur les autres un grand avantage. De plus, il n'y a pas ici de terme de précipitation à saisir : on ajoute un excès d'acétate de cuivre, et l'on filtre après avoir porté à l'ébullition pour rassembler le précipité. C'est dans ce précipité qu'on dose le cuivre, soit volumétriquement, soit en calcinant et transformant en oxyde de cuivre qui est pesé.

Mais ici se présente un autre inconvénient qui, dans certains cas, ne permet pas l'emploi de ce procédé si simple en théorie. Un grand nombre de matières organiques azotées, de constitution indéterminée, précipitent de leur solution acide, neutre ou alcaline, par l'acétate de cuivre. La solution aqueuse d'une écorce quelconque ou d'un extrait renferme en plus ou moins grande quantité de ces matières azotées qui augmentent le poids du cuivre contenu dans le précipité, et font par conséquent trouver pour le tannin un chiffre souvent beaucoup fort. On comprendra sans peine qu'il en est, à plus forte raison, de même pour les liqueurs tannifères des fosses ayant déjà servi au tannage des peaux et dont le fabricant peut avoir intérêt à connaître la teneur en acide tannique.

Ce procédé ne peut donc être encore employé que dans un petit nombre de cas et seule-

ment quand on est certain de l'absence de matières organiques azotées dans la solution où l'on veut doser le tannin. Par contre, il constitue une excellente méthode de séparation et de dosage des acides tannique et gallique, à la condition que l'on ait au préalable séparé ces acides de toute matière étrangère en les précipitant ensemble, puis redissolvant à part, après lavage, le précipité pour le traiter par l'acétate de cuivre d'abord, ce qui donne pour les acides tannique et gallique réunis un précipité qui est séché à 100 degrés et pesé. On traite ensuite par le carbonate d'ammoniaque qui dissout seulement le gallate de cuivre, on lave et on pèse de nouveau après dessiccation.

Ce dernier poids représente le tannate de cuivre, et la différence du premier et de celui-ci le gallate de cuivre qui s'est dissous. Il ne reste plus qu'à déterminer le cuivre dans le précipité et dans la solution par le carbonate d'ammoniaque au moyen d'une des méthodes connues. 1 de tannin pur correspond à 0.568 de cuivre, et 1 d'acide gallique pur correspond à 0.875 de cuivre métallique.

Un procédé préférable à celui de Fleck est celui proposé par M. Carpeni et basé sur la précipitation du tannin par l'acétate de zinc ammoniacal contenant un grand excès d'ammoniaque. Ce procédé a été appliqué par son auteur au dosage du tannin contenu dans les vins.

Ce réactif ne donne aucun précipité avec l'alcool, l'acide malique, l'acide tartrique, le bitartrate de potasse, le tartrate de chaux, la glycérine, la gélatine, l'albumine, les sels de fer au maximum ou au minimum *à acides organiques*, mais il produit un précipité soluble dans l'ammoniaque et dans un excès de réactif avec les acides gallique et succinique, le glucose et les sels d'alumine. Certaines matières colorantes sont aussi précipitées, mais il est rare de les trouver dans les solutions où l'on a le plus habituellement à doser l'acide tannique.

J'ai eu souvent occasion de vérifier l'exactitude de ce procédé et son utile application pour séparer l'acide tannique dans des solutions très-colorées ou tellement chargées de matières extractives que les autres méthodes de dosage ne donnaient que des résultats absolument incertains.

Dans tous les cas, on devra laisser le précipité se déposer pendant au moins douze heures. Il arrive, en effet, assez fréquemment que la précipitation s'effectue très-lentement ou que des matières étrangères, séparées au premier moment de l'action du réactif, se redissolvent ensuite peu à peu.

La même précaution sera bonne à observer si l'on emploie la méthode de Fleck.

Le tannate de zinc ainsi formé, séché à 120 degrés et pesé, peut être calciné en présence d'acide azotique pour obtenir de l'oxyde de zinc, et la différence entre le premier poids et celui de l'oxyde obtenu représente le tannin. Ou bien on peut le dissoudre dans un acide étendu et doser le tannin par le permanganate de potasse ou le chlorure de chaux, comme il sera dit tout à l'heure en parlant du procédé Monier-Lœwenthal.

On a cherché également à doser rapidement les solutions tannifères par l'évaluation du volume de précipité que ces solutions sont susceptibles de fournir avec des sels métalliques formant avec l'acide tannique des combinaisons plus ou moins volumineuses et insolubles; tels sont les sels de plomb et d'étain.

Persoz, dans son Traité de l'impression des tissus, conseille d'effectuer la précipitation de l'acide tannique au moyen d'une dissolution de protochlorure d'étain additionnée de sel ammoniac. On compare dans deux éprouvettes graduées identiques le volume de précipité fourni par 100 centimètres cubes de solution type de tannin à 10 grammes par litre à celui donné par la solution aqueuse amenée au volume de 100 centimètres cubes de 1 gramme de la substance dans laquelle on veut doser l'acide tannique.

Les solutions mélangées à la liqueur d'étain en employant dans les deux cas la même quantité de liqueur (8 grammes de protochlorure d'étain, 2 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque, on en emploie 100 centimètres cubes pour un essai), puis, agitées pendant quelques instants et abandonnées au repos pendant douze heures, fournissent chacune un certain volume de précipité dont la comparaison permet de déduire la quantité d'acide tannique pur qu'ils contiennent en se basant sur le volume de précipité fourni par la liqueur de tannin pur.

Ce procédé a été modifié en remplaçant le protochlorure d'étain par une solution d'acétate de plomb colorée en rose par un peu de fuchsine. Le précipité paraît se rassembler plus facilement.

Lorsque les volumes des précipités que l'on compare ne sont pas trop différents, on peut obtenir des résultats assez satisfaisants pour un essai industriel, mais il faut avoir soin d'opérer toujours dans des conditions identiques et avec des substances de même nature.

Risler-Beunat a encore modifié ce procédé en l'appliquant au dosage en poids du tannin. Il recueille pour cela sur un filtre taré et séché à 100 degrés le tannate de protoxyde d'étain, le lave, sèche et pèse. Il calcine ensuite en oxydant avec de l'acide azotique, et obtient ainsi un certain poids d'acide stannique qui est converti par le calcul en protoxyde dont le poids retranché de celui de la matière pesée sèche à 100 degrés, fait connaître le poids de l'acide tannique. De cette façon, on arrive à de bien meilleurs résultats. Il est bon de faire, comme contrôle, la même opération avec la liqueur de tannin type.

Le même inconvénient que j'ai déjà eu occasion de signaler plus haut, je veux parler de la précipitation du sel métallique par des matières organiques indéterminées, se présente toujours et donne pour l'évaluation de l'acide tannique un chiffre souvent notablement plus élevé que le chiffre réel. Cette cause d'erreur est impossible à éviter, quelle que soit la méthode que l'on emploie lorsqu'on précipite une solution tannifère par un sel métallique, et cela malgré les plus grands soins apportés au lavage et à la précipitation.

III. — L'acide tannique en solution aqueuse s'oxyde assez rapidement à l'air. Si on neutralise une solution non altérée, froide et même assez étendue de tannin par de la potasse, l'oxydation devient incomparablement plus rapide, la liqueur prend une teinte rouge, et il se produit un acide particulier découvert par Büchner : c'est l'acide tannoxylique.

A chaud, et à l'abri du contact de l'air, la solution passe à l'état de gallate; mais si l'on fait intervenir l'oxygène, l'acide gallique produit se transforme en acide tannomélanique.

Cette propriété de l'acide tannique a été utilisée pour en effectuer le dosage, et, par ce moyen, on arrive à des résultats que la pratique m'a démontré se trouver en même temps les plus exacts et les plus rapidement exécutés.

Indiqué pour la première fois, en 1864, par Mittengzwei, ce procédé a été rendu, par M. Terreil, d'une grande exactitude, mais praticable seulement dans un laboratoire d'analyste, à cause des opérations minutieuses et de la dextérité qu'il exige dans la manipulation.

Mittengzwei se servait d'un flacon de 1 litre $^1/_2$, dont l'intérieur communiquait avec l'atmosphère au moyen d'un tube de verre traversant un bouchon de caoutchouc muni d'un robinet. Après avoir introduit dans un flacon la substance à essayer, on y versait avec précaution de 200 à 250 centimètres cubes d'une lessive contenant de 3 à 5 pour 100 de soude ou mieux de potasse; on fermait rapidement, et, par une agitation prolongée, on favorisait l'absorption de l'oxygène de l'air contenu dans le flacon. Mesurant ensuite le volume de l'oxygène absorbé, on en déduisait la proportion du tannin.

L'appareil imaginé par M. Terreil est beaucoup plus commode et plus exact pour ce qui est de l'appréciation du volume de gaz absorbé; ce procédé ayant été décrit *in extenso* dans le numéro d'avril 1874, p. 365, livraison 388, je ne ferai que signaler ici son emploi et constater l'exactitude des résultats auxquels il permet d'arriver.

Un procédé, basé également sur l'absorption de l'oxygène par le tannin en solution aqueuse, est celui de Monier, modifié par Lœwenthal, et consistant à oxyder l'acide tannique par une solution d'un sel très-oxydant, comme le permanganate de potasse ou le chlorure de chaux.

Le procédé de Monier n'est devenu pratique et exact que lorsque Lœwenthal eut l'idée d'ajouter à la solution tannifère une solution d'acide sulfindigotique ou d'un sulfindigotate alcalin (carmin d'indigo) qui permet de reconnaître le point précis où la réaction se termine en se décolorant tout à coup.

Le manuel opératoire est fort simple. On mélange à une quantité mesurée de liqueur tannifère une solution d'un volume connu de liqueur d'indigo titrée au préalable à l'aide de la même solution de permanganate de potasse ou de chlorure de chaux qui doit servir à oxyder

la liqueur d'acide tannique; on opère ensuite l'oxydation du mélange de tannin et d'indigo, et l'on déduit du volume de la solution de permanganate de potasse employé la quantité de liqueur qui a dû être décomposée pour décolorer l'indigo ajouté.

La solution de permanganate de potasse est titrée au préalable avec une liqueur type d'acide tannique pur et séché à 90 degrés en renfermant 1 gramme par litre.

D'après Hallwach, le degré de dissolution de la liqueur dans laquelle on veut doser le tannin et la quantité de liqueur d'indigo que l'on ajoute sont sans influence sur les résultats. J'ai pu m'assurer qu'il n'en est pas toujours ainsi, au moins quand ces données varient dans des limites assez étendues. D'ailleurs Frésénius recommande d'opérer l'oxydation dans une liqueur étendue et d'ajouter assez de liqueur d'indigo pour que sa décoloration exige environ *deux fois plus de l'agent oxydant* qu'il n'en faut pour oxyder l'acide tannique. On peut être certain que, de cette façon, les dernières traces de tannin sont oxydées en même temps que les dernières traces d'indigo. Je conseillerai aussi d'opérer dans une liqueur très-franchement acide, parce que la décoloration est beaucoup plus nette et facile à saisir. Les quantités d'acide qui m'ont paru satisfaisantes sont 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à ajouter par litre de liqueur à oxyder si l'on emploie la solution d'hypochlorite de chaux, et 30 à 40 centimètres cubes d'acide sulfurique pour le même volume de liqueur si l'on emploie le permanganate de potasse.

Il faut également faire en sorte que la concentration de la liqueur d'indigo soit telle que sa décoloration exige à peu près le même volume de liqueur oxydante que celui de liqueur colorante employé et ne pas titrer de solutions tannifères dont la richesse en tannin soit assez grande pour exiger plus de la moitié de leur volume de solution oxydante. 100 centimètres cubes de liqueur oxydante doivent donc décolorer environ 100 centimètres cubes de solution d'indigo et correspondre à 0^{gr}.15 ou 0^{gr}.20 au plus d'acide tannique pur, soit 150 à 200 centimètres cubes de liqueur type d'acide tannique à 1 gramme par litre.

Enfin l'addition de 1 litre ou tout au moins de $^1/_2$ litre d'eau au mélange à titrer est nécessaire, car dans une liqueur plus concentrée l'oxydation ne se fait pas normalement, et il faut d'autant plus employer d'agent oxydant pour arriver à la décoloration complète que la liqueur dans laquelle on opère est moins étendue.

Suivant Lœwenthal, on saisit bien plus facilement, et d'une façon plus nette, la fin de l'opération en employant une liqueur d'hypochlorite de chaux; cela tient à ce que sous l'influence de ce réactif la solution, de verdâtre qu'elle est au dernier moment de l'oxydation, passe brusquement au jaune clair, tandis qu'avec le permanganate de potasse, la teinte jaune reste un peu nuancée de rouge.

J'ai cherché, en combinant les deux procédés de Mittengzwei et de Monier-Lœwenthal, à instituer une méthode de dosage extrêmement rapide et des résultats de laquelle je me suis jusqu'alors très-bien trouvé.

Ce procédé consiste à oxyder le tannin par le permanganate de potasse, *à froid*, dans une solution alcaline. J'y ai trouvé l'avantage d'avoir une oxydation sûre et très-rapide de l'acide tannique, en même temps qu'un changement de coloration de la liqueur, très-facile à saisir, puisque la nuance passe instantanément du rose plus ou moins foncé et brunâtre au vert émeraude.

Je me suis assuré, au préalable, que les matières organiques qui se rencontrent le plus fréquemment dans les écorces de chêne ligneux, albumine végétale, et les substances qui pourraient le plus souvent exister dans des décoctions tannifères, telles que sels à acides organiques (oxalates, malates, citrates entre autres), glucose, sucre, amidon, dextrine, alcool, ne réduisent pas *immédiatement*, A FROID et dans une liqueur alcaline, la solution de permanganate de potasse quand les liqueurs sont suffisamment étendues.

Au contraire, le tannin ou les tannates réduisent instantanément la solution de permanganate, la liqueur se colore en rose plus ou moins foncé, de l'hydrate manganoso-manganique se dépose, et lorsque cette liqueur ne contient plus de tannin non transformé, un léger excès de caméléon produit une couleur vert émeraude, très-belle et très-nette, produite par la transformation, au sein de la liqueur alcaline, du permanganate en manganate neutre.

Toutefois, cette nuance verte est assez fugitive, surtout quand la liqueur se trouve chargée de substances facilement oxydables, comme le sont certaines matières azotées; mais, cependant, la disparition de la couleur vert émeraude exige encore quelques minutes, et cela permet d'arriver à une approximation très-suffisante quand l'essai est fait avec rapidité, ce qui doit toujours avoir lieu.

L'état de concentration de la liqueur dans laquelle on opère et celui de la solution du permanganate de potasse employée pour l'oxydation, ont une grande influence sur l'exactitude des résultats. L'étude des conditions auxquelles il faut satisfaire et le degré de dilution des liqueurs ont été les points délicats sur lesquels j'ai dû porter tout spécialement mon attention.

Après un très-grand nombre d'essais sur des matières d'origines diverses, tant d'écorce de chêne, noix de galle, extraits ou autres préparations, que des tannins plus ou moins purs, je me suis arrêté aux conditions suivantes, comme donnant les meilleurs résultats.

Pour que le titrage se fasse dans de bonnes conditions et que l'on puisse saisir nettement le moment précis de la réaction finale, il faut que la liqueur tannifère soit étendue de dix fois son volume de solution de potasse caustique à 5° Baumé.

Lorsque la solution contient une proportion un peu forte de tannin, la réaction se fait mal, et il est très-difficile de saisir le moment de la réaction finale : il se forme une quantité d'hydrate d'oxyde de manganèse assez forte pour qu'on soit obligé de la laisser déposer, afin de bien observer la teinte de la liqueur; alors les produits d'oxydation du tannin (même dans une liqueur de tannin pur) réduisent le manganate neutre de potasse qui a pris naissance si l'on a seulement un peu dépassé le point de saturation, et on est exposé à ajouter un excès de permanganate de potasse sans qu'il reste de tannin à oxyder et ayant même déjà dépassé un peu le point où il n'y a plus réduction instantanée. D'autre part, si l'on n'a pas encore atteint ce point, le tannin s'oxyde au contact de l'air, et on a un nombre trop faible, souvent de beaucoup, tant est rapide l'oxydation par l'air du tannin en solution alcaline.

Cette dernière considération oblige à employer une solution de permanganate de potasse très-concentrée, presque saturée à froid. Je me suis assuré qu'avec des liqueurs plus ou moins étendues, le titrage est d'autant moins sûr que les solutions de titrage sont plus étendues, ce qui me paraît tenir à deux causes : d'abord à ce qu'il faut plus de temps pour exécuter le titrage, ensuite à ce que plus la solution de permanganate est étendue moins est accentuée la couleur verte du manganate neutre indiquant la fin de l'oxydation de l'acide tannique.

Je prépare ma liqueur de permanganate de potasse en faisant une solution saturée à froid et l'étendant d'eau distillée si c'est nécessaire, de telle sorte que 2 centimètres cubes environ correspondent à 10 centimètres cubes d'une solution de tannin pur à 1 gramme par litre, lesquels 10 centimètres cubes sont additionnés de 100 centimètres cubes de liqueur de potasse caustique à 5° Baumé; soit 1 centimètre cube de liqueur de permanganate pour 5 milligrammes en poids d'acide tannique pur.

Je me sers, pour exécuter ces titrages, d'une burette divisée en $^1/_2$ dixièmes de centimètres cubes, afin d'écarter autant que possible toute cause d'erreur provenant de l'emploi d'un excès ou d'une pas assez grande quantité de solution servant au titrage.

On peut aussi opérer sur 25 ou 30 centimètres cubes de liqueur de tannin pur au lieu de 10, mais je conseillerai de ne pas dépasser cette limite, la réaction finale commençant alors à ne plus être assez nette.

En résumé, la marche à suivre consiste donc à faire, avec la substance tannifère à essayer, une solution ne contenant pas beaucoup plus de 1 gramme par litre de tannin pur; à prélever de cette solution 10, 20, 25 ou au plus 30 centimètres cubes, à l'aide d'une pipette graduée, à y ajouter dix fois leur volume d'une solution de potasse caustique à 5° Baumé, et à titrer *immédiatement* après le mélange et le plus rapidement possible à l'aide d'une solution de permanganate de potasse, titrée au préalable avec de l'acide tannique pur séché à 90 degrés pendant douze heures, et correspondant à très-peu de chose près à 5 centimètres cubes pour

25 milligrammes d'acide tannique pur, soit 25 centimètres cubes de liqueur de tannin pur à 1 gramme par litre.

Il sera toujours facile d'amener la solution tannifère, si elle est trop concentrée, à ne renfermer que 1 gramme environ de tannin pur par litre en en prélevant un volume quelconque mesuré exactement, et qui sera étendu d'une quantité d'eau suffisante, puis jaugé à un volume exact.

On reconnaîtra immédiatement que la solution à titrer est trop concentrée à ce que le virement de couleur ne sera pas net à la fin de l'essai. Prenant alors pour chiffre approximatif celui obtenu de cette façon, on étendra 100 ou 250 centimètres de la liqueur, de façon à leur faire occuper un volume soit de 500 centimètres cubes, soit de 1 litre ou plus, de façon à se rapprocher autant que possible de la limite de 1 gramme d'acide tannique pur par litre de liqueur à titrer.

A l'aide de ce procédé, auquel j'ai travaillé depuis assez longtemps, j'ai fait une grande quantité de dosages d'acide tannique dans les substances les plus diverses et j'ai toujours obtenu d'excellents résultats, notamment dans l'essai des écorces, des liqueurs des fosses de tannerie, des extraits secs, des tans, des tannins de provenances diverses, etc., etc.

Le dosage comparatif de ces substances était fait par la méthode de M. Terreil, que je regarde d'ailleurs comme la plus exacte, mais que je ne crois pas applicable industriellement, ou celle de Fleck, ou bien celle de Monin-Lœwenthal pour les tannins réputés purs.

Par ce procédé, de même que par la plupart de ceux que je viens de passer en revue, on dose comme acide tannique l'acide gallique existant dans les liqueurs; il n'y a guère que la méthode de Fleck et celle de M. Carpeni qui permettent d'éviter cet inconvénient; mais ces méthodes sont beaucoup moins rapides.

Pour tous les procédés décrits ici, il faut également avoir soin de prendre pour type un tannin extrait d'une substance analogue à celle soumise à l'analyse, sans quoi on est exposé, comme chacun peut s'en assurer facilement, à commettre des erreurs assez fortes.

Les cachous devront être titrés comparativement avec du tannin de cachou purifié soigneusement par des cristallisations réitérées dans l'alcool et l'éther, et séché à 90 degrés au plus. Au-dessus de cette température, à 100 degrés seulement, si cette chaleur est maintenue assez longtemps, j'ai bien souvent observé un commencement d'altération des acides tanniques, surtout des acides autres que celui extrait du chêne ou des noix de galle.

Il devra en être de même pour les diverses substances telles que galle de Chine ou des Indes, galle du Levant, dividivi, sumac, etc., si l'on veut avoir exactement la teneur en tannin dont la nature paraît différer pour chacun de ses produits. L'extrait de châtaignier pourra être titré comparativement avec du tannin ordinaire de chêne.

Le mode d'essai par le permanganate de potasse dans une solution alcaline a été tenté pour la première fois par moi à la fin de l'année 1874. Depuis j'ai apporté quelques changements à la première méthode que j'avais adoptée, et le présent article était depuis quelque temps en cours d'exécution lorsque M. Ferdinand Jean fit paraître, dans le numéro de juillet de cette année, son procédé de dosage des matières astringentes par l'iode dans une solution *alcaline*.

Ce mode d'opérer, qui se rapproche beaucoup de celui que je viens d'exposer, donne de bons résultats avec les écorces, les tannins purs et les matières peu chargées en principes azotés; dans certains cas, comme pour l'essai des extraits et des eaux de fosses, l'emploi du permanganate de potasse m'a semblé préférable.

A l'aide du permanganate, et dans une solution alcaline, j'ai pu doser assez exactement le tannin contenu ou ajouté à dessein comme contre-épreuve dans des jus de réglisse, opération que j'avais essayé vainement par d'autres méthodes.

COMPTES-RENDUS DES TRAVAUX ÉTRANGERS

Par M. E. Noelting.

Sur l'acide rosolique.

Par MM. C. Graebe et Caro.

Pour apporter de nouvelles données expérimentales propres à éclaircir la constitution de la rosaniline, les auteurs ont soumis de nouveau à l'étude l'action de l'acide nitreux sur cette base. MM. Caro et Wauklyn (1), en transformant la rosaniline en composé diazoïque et traitant celui-ci par l'eau, ont obtenu les premiers un acide exempt d'azote, auquel ils attribuèrent la formule $C^{20}H^{16}O^3$. Ce corps parut identique avec celui que MM. Schmitt et Kolbe (2), et M. Jules Persoz, avaient obtenu en traitant le phénol par l'acide sulfurique et l'acide oxalique. M. Fresenius (3), qui étudia plus tard ces combinaisons, attribua à l'acide provenant de la rosaniline la formule $C^{26}H^{28}O^{10}$, et soutint la différence des acides préparés d'après ces deux méthodes.

Une nouvelle étude, ayant pour but tout d'abord de fixer la composition du dérivé de la rosaniline, devenait d'autant plus nécessaire que MM. Dale et Schorlemmer avaient isolé de la matière colorante de Schmitt et Kolbe un corps qu'ils appelèrent *aurine*, qui possède une grande ressemblance avec l'acide rosolique, mais dont la composition correspond à la formule $C^{20}H^{14}O^3$.

Les analyses des auteurs ont fixé définitivement pour l'acide rosolique la formule $C^{20}H^{16}O^3$. Ils ont isolé, comme MM. Dale et Schorlemmer, de la matière colorante dérivant du phénol un corps correspondant exactement à la formule $C^{20}H^{14}O^3$; mais à côté de celui-ci ils ont obtenu souvent un corps cristallisant tout aussi bien et composé suivant la formule $C^{40}H^{28}O^7$, et des matières plus riches en oxygène correspondant approximativement à la coralline de M. Fresenius. Ils n'ont point réussi à isoler du produit de la réaction de l'acide sulfurique et de l'acide oxalique sur le phénol, soit commercial, soit préparé par eux-mêmes, un corps ayant exactement la même composition que celui dérivant de la rosaniline. Comme MM. Dale et Schorlemmer ont nommé leur combinaison *aurine*, M. Fresenius la sienne *coralline*, ils réservent le nom d'*acide rosolique* pour l'acide dérivant de la rosaniline.

Les auteurs ont l'intention d'étudier en détail et de comparer avec soin ces corps entre eux ainsi qu'avec l'acide rosolique de Runge et l'acide que M. Caro (4) a obtenu au moyen du phénol et d'un mélange de phénol et de crésylol. Dans ce Mémoire ils se bornent à étudier le dérivé de la rosaniline et s'efforcent de tirer, au moyen des résultats obtenus jusqu'à présent, des conclusions sur la constitution de cette base.

L'acide rosolique additionne facilement 2 atomes d'hydrogène et se convertit en une combinaison nouvelle, l'acide leucorosolique, qui certainement contient trois groupes hydroxyles. En effet, 3 atomes d'hydrogène de ce corps se remplacent facilement par de l'acétyle, tandis que l'acide rosolique ne donne pas d'une manière nette un dérivé acétylé. Ensuite l'acide rosolique est coloré, l'acide leucorosolique ne l'est point; ils concluent de la que le premier n'est pas un dérivé trihydroxylé, mais qu'il est plutôt comparable aux acides quinoniques, aux anthraquinones hydroxylées ou aux phtaléines. Le fait que l'acide leucorosolique est un dérivé trihydroxylé démontre enfin que ce ne sont point les atomes d'oxygène qui relient entre eux les noyaux carboniques, mais qu'il dérive d'un hydrocarbure $C^{20}H^{18}$. Ils attribuent, en conséquence, à l'acide rosolique et à l'acide hydrorosolique une constitution analogue à

(1) London. *Proceedings Royal Society*, t. XV, p. 210, et *Journal für praktische Chemie*, t. C. p. 49.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CXIII, p. 184.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVI, p. 279.

(4) *Phil. Mag.* [4], t. XXXII, p. 126. — *Zeitschrift fur Chemie*, 1866, p. 563. — Nous donnerons plus loin un résumé de ce Mémoire important.

l'acide naphtalique (oxynaphtoquinone) et la trioxynaphtaline ou à la phtaléine et à la phtaline du phénol.

$\underbrace{C^{10}H^5O^2.OH}_{\text{Acide naphtalique.}}$ $\underbrace{C^{10}H^5(OH)^3}_{\text{Acide hydronaphtalique.}}$

$\underbrace{C^{20}H^{12}O^2(OH)^2}_{\text{Phtaléine du phénol.}}$ $\underbrace{C^{20}H^{12}(OH)^4}_{\text{Phtaline du phénol.}}$

$\underbrace{C^{20}H^{15}.O^2.OH}_{\text{Acide rosolique}}$ $\underbrace{C^{20}H^{15}(OH)^3}_{\text{Acide hydrosolique.}}$

Si l'on reconnaît quelque vraisemblance à ces formules, on est également conduit à admettre que ce ne sont point les atomes d'azote qui relient les trois noyaux dans la rosaniline. Les formules de MM. Hofmann, Wauklyn (1), Kekulé (2), Baumhauer (3) et Liebermann (4) admettent toutes l'enchaînement du groupe benzénique et des deux groupes toluiques par les atomes d'azote, tandis que les formules suivantes, proposées pour la première fois il y a trois ans au Congrès des naturalistes à Wiesbaden, répondent aux vues théoriques exposées ci-dessus.

$\underbrace{C^6H^3(AzH^2)\left\{\begin{matrix}CH^2.C^6H^4AzH\\CH^2.C^6H^4AzH\end{matrix}\right\}}_{\text{Rosaniline.}}$ $\underbrace{C^6H^3(AzH^2)\left\{\begin{matrix}CH^2.C^6H^4AzH^2\\CH^2.C^6H^4AzH^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Leucaniline.}}$

$\underbrace{C^6H^3(OH)\left\{\begin{matrix}CH^2C^6H^4O\\CH^2C^6H^4O\end{matrix}\right\}}_{\text{Acide rosolique.}}$ $\underbrace{C^6H^3(OH)\left\{\begin{matrix}CH^2C^6H^4OH\\CH^2C^6H^4OH\end{matrix}\right\}}_{\text{Acide leucorosolique.}}$

La composition des violets d'aniline paraîtrait parler contre ces formules. En effet, M. Hofmann conclut de ses expériences que trois atomes d'hydrogène de la rosaniline seulement sont remplaçables par des radicaux alcooliques; cette manière de voir n'est cependant pas suffisamment démontrée. En effet, de la composition des composés obtenus par MM. Hofmann et Girard (5) par l'action de l'iodure de méthyle sur la rosaniline, et des produits d'oxydation de la diméthylaniline on peut déduire aussi bien que 4 atomes d'hydrogène de la rosaniline sont susceptibles d'être substitués. MM. Hofmann et Girard ont étudié en détail trois rosanilines méthylées pour lesquelles ils ont établi les formules suivantes :

I. $C^{20}H^{16}(CH^3)^3Az^3, CH^3I$

II. $C^{20}H^{16}(CH^3)^3Az^3, 2\,CH^3I$

III. $C^{20}H^{16}(CH^3)^3Az^3, 3\,CH^3I$

On peut tout aussi bien les rapporter à une rosaniline tétraméthylée.

I. $C^{20}H^{15}(CH^3)^4Az^3, HI$

II. $C^{20}H^{15}(CH^3)^4Az^3, \left\{\begin{matrix}HI\\CH^3I\end{matrix}\right.$

III. $C^{20}H^{15}(CH^3)Az^3, \left\{\begin{matrix}HI\\2\,CH^3I\end{matrix}\right.$

En étudiant les matières violettes dérivées de la diméthylaniline, M. Hofmann (6) obtient une série de combinaisons dont aucune ne contenait moins de quatre groupes méthyle. Voici

(1) *Chemical News*, t. XIV, p. 37.
(2) *Lehrbuch*, t. II, p. 672.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IV, p. 547.
(4) *Ibid.*, t. V, p. 146.
(5) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 440.
(6) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 352.

à côté les unes des autres les formules de M. Hofmann et celles qui partent de la tétraméthyrosaniline

Hofmann.	Graebe et Caro.
$C^{20}H^{16}(CH^3)^3, CH^3OH$	$C^{20}H^{15}(CH^3)^4Az^3, H^2O$
$C^{20}H^{16}(CH^3)^3, CH^3I$	$C^{20}H^{15}(CH^3)^4Az^3HI$
$C^{20}H^{16}(CH^3)^3, CH^3, C^6H^2(AzO^2)^3OH$	$C^{20}H^{15}(CH^3)^4Az^3, C^6H^2(AzO^2)^3OH$

Surtout la composition du leucodérivé de la base tétraméthylée et de son chloroplatinate parle en faveur de la seconde manière de voir.

M. Hofmann établit deux formules :

$$C^{20}H^{16}(CH^3)^3Az^3, CH^3H = C^{24}H^{29}Az^3$$

ou bien :

$$C^{20}H^{16}(CH^3)^3Az^3, H^2 = C^{23}H^{27}Az^3$$

dont la première correspond le mieux aux analyses.

D'après les idées de MM. Graebe et Caro, ce dérivé se formerait simplement par addition de 2 atomes d'hydrogène à la rosaniline tétraméthylée et serait $C^{20}H^{15}(CH^3)^4Az^3, H^2$.

La combinaison obtenue par l'action simultanée de l'iodure de méthyle et de chlorure de benzyle sur la rosaniline (1) serait enfin l'iodhydrate de tribenzyleméthylerosaniline.

$$C^{20}H^{15}(C^7H^7)^3CH^3CH^3, HI.$$

Nous nous dispenserons de relater en détail les autres raisons excellentes en partie que les auteurs apportent à l'appui de ces formules; en effet, un travail récent de MM. E. et O. Fischer, dont nous donnerons plus loin le résumé, démontre qu'elles ne répondent pas non plus à la réalité. Les auteurs, d'ailleurs, sont eux-mêmes loin de vouloir les imposer comme certaines; ils pensent seulement qu'elles s'adaptent aux faits mieux que les anciennes. Passons donc à la partie expérimentale du Mémoire.

PRÉPARATION DE L'ACIDE ROSOLIQUE

Pour en obtenir de petites quantités, on se sert avec avantage de la méthode indiquée par M. Griess pour passer des combinaisons amidées aromatiques aux phénols correspondants. On dissout de la rosaniline pure dans un excès d'acide sulfurique ou chlorhydrique moyennement concentré et on fait passer dans la dissolution bien refroidie un courant d'acide nitreux jusqu'à ce que, même après avoir été bien agitée, elle conserve une odeur nitreuse persistante. De brune foncée qu'elle était, elle est alors devenue jaune clair et la présence de la rosaniline ne s'y laisse plus déceler.

En ajoutant de l'alcool et de l'éther, on précipite alors la combinaison diazoïque sous forme de gouttes huileuses brunes jaunâtres, qui se rassemblent au fond du vase en couche visqueuse; après quelques lavages à l'alcool et à l'éther, cette masse montre de la tendance à cristalliser. Si l'on a employé de la rosaniline commerciale, le composé diazoïque est coloré par les impurntés en brun foncé.

Le produit ainsi purifié est dissous dans une grande quantité d'eau et chauffé au bain-marie, en faisant doucement monter la température jusqu'à ce que tout dégagement d'azote ait cessé. La dissolution s'est colorée alors en rouge foncé, et en refroidissant elle dépose l'acide rosolique à l'état presque pur, en petites aiguilles, ou en petits prismes brillants rouges-bruns, ayant un reflet métallique verdâtre. Pour le purifier entièrement on le cristallise plusieurs fois dans l'alcool. Les analyses 1, 2, 3 ont été faites avec un acide préparé d'après cette méthode.

Ce procédé n'est cependant pas recommandable lorsqu'il s'agit de préparer une quantité d'acide rosolique un peu considérable, à cause des quantités énormes d'alcool et d'éther dont il exigerait l'emploi. Les auteurs ont cherché, en conséquence, une méthode plus écono-

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 263.

mique. La grande difficulté qu'ils avaient à surmonter était d'éviter la formation de dérivés nitrés que l'acide rosolique, à l'état naissant, forme avec la plus grande facilité. M. Vogel (1), qui étudia le premier l'action de l'acide nitreux sur la rosaniline, obtint une substance azotée qu'il désigna du nom de *zinaline*, et qui, d'après ces analyses, consiste essentiellement en acide binitrorosolique, et M. Fresenius obtint également un acide rosolique fortement souillé de produits nitrés, ainsi qu'il résulte de sa description.

Après beaucoup d'essais, les auteurs se sont arrêtés à la marche suivante. Ils tranforment d'une part des dissolutions très-étendues de sels de rosaniline en composé diazoïque, et ils profitent d'autre part de la solubilité de l'acide rosolique dans les sulfites alcalins. 500 grammes de rosaniline, ou une quantité équivalente d'un sel de rosaniline quelconque, sont dissous dans un mélange de 1500 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et 1500 centimètres d'eau, et la dissolution brune jaunâtre est étendue, après filtration, à un volume de 150 litres. On ajoute alors, en agitant constamment, une dissolution étendue de nitrite de soude ou de potasse, jusqu'à ce que toute la rosaniline soit presque, mais pas encore entièrement disparue. Pour déterminer ce point, on projette de temps en temps une goutte du mélange sur du papier joseph. Tant qu'il y a encore de la rosaniline, la zone extérieure de la goutte se colore en rouge; on continue d'ajouter le nitrite jusqu'à ce que cette réaction ne se manifeste plus que très-faiblement. Alors on chauffe le liquide peu à peu jusqu'à l'ébullition; bientôt un dégagement considérable d'azote se manifeste; dès qu'il cesse, on filtre rapidement. L'acide rosolique se sépare alors par le refroidissement en beaux cristaux brillants, d'un brun verdâtre et déjà assez pur.

Pour le purifier entièrement, on le dissout dans la soude caustique et on sature la dissolution par l'acide sulfureux. La dissolution, qui était d'un rouge intense, se décolore bientôt, et les impuretés se séparent sous forme de flocons rouges brunâtres. On filtre, on ajoute un acide minéral et on chauffe légèrement; par le refroidissement, l'acide rosolique se sépare à l'état de pureté presque parfaite. S'il est besoin, on répète cette opération jusqu'à ce que la dissolution dans le sulfite alcalin soit parfaitement incolore. Pour éliminer les sels inorganiques qui adhèrent fortement à l'acide, on dissout l'acide dans l'alcool et on le reprécipite par l'eau chaude. Les analyses VI à X ont été exécutées avec des produits purifiés d'après cette méthode. Deux échantillons qui laissèrent un faible résidu inorganique donnèrent les chiffres mentionnés sous la rubrique VIII et IX ; pour la quantité d'hydrogène elles sont cependant probantes. La matière fut desséchée d'abord à 100 degrés, puis à 180 ou 200 degrés, en chauffant plus fort elle ne subit plus de perte de poids sensible. Les analyses donnèrent les résultats suivants :

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
C =	78.73	78.47	79.60	79.19	78.21	79.04	78.82	78.09	78.02	78.89
H =	5.35	5.35	5.78	5.57	5.55	5.70	5.66	5.80	5.72	5.72

La formule $C^{20}H^{14}O^3$ réclame :

C = 79.47 pour 100.
H = 4.64 —

et la formule $C^{20}H^{16}O^3$:

C = 78.95 pour 100.
H = 5.26 —

L'acide rosolique correspond donc évidemment à la seconde de ces deux formules.

L'acide rosolique pur cristallise le mieux dans de l'alcool étendu ou dans une dissolution alcoolique saturée à chaud, qu'on additionne d'eau bouillante. Dans le premier cas, il forme des cristaux rubis; dans le second, des lamelles brillantes verdâtres. Il se dissout aisément dans l'alcool bouillant, un peu moins à froid, assez bien dans l'acide acétique cristallisable et l'éther, et point du tout dans la benzine et le sulfure de carbone. L'eau ne le dissout presque point, les acides un peu plus facilement. Ses dissolutions sont d'une couleur rouge

(1) *Die Anilinfarben*, t. I, p. 100.

jaunâtre. Dans les alcalis il se dissout en rouge; ces dissolutions ont, en couches très-minces, un reflet bleuâtre, en couches épaisses un reflet jaunâtre. Le spectre d'absorption d'une dissolution assez concentrée ne consiste qu'en une bande claire occupant les degrés de 30 à 50 de l'échelle de l'appareil de MM. Kirchhoff et Bunsen. En étendant, on remarque une autre bande violette; en étendant encore davantage, les bandes claires s'élargissent et à la fin on n'aperçoit qu'une bande foncée, large, dont le milieu est vers le degré 64 ou 65; cependant le vert est affaibli jusqu'au degré 95.

Chauffé, l'acide rosolique ne fond pas encore à 270 degrés. A des températures plus élevées, il se décompose en donnant naissance à un charbon volumineux pendant qu'il distille de l'eau et du phénol.

RÉACTIONS DE L'ACIDE ROSOLIQUE

L'acide rosolique a le caractère d'un acide très-faible. Il est très-difficile, en conséquence, de préparer des sels bien caractérisés. Si l'on fait passer de l'ammoniaque dans la dissolution alcoolique, le sel ammoniacal se sépare sous forme d'aiguilles bleuâtres. Ce corps se dissout difficilement dans l'alcool, facilement dans l'eau et perd à l'air, et même par des lavages, peu à peu son ammoniaque. Les laques de plomb et de baryte se comportent d'une manière analogue et se décomposent également par les lavages.

Les *réducteurs* transforment facilement l'acide rosolique en acide hydrorosolique. Sa dissolution dans la soude est décolorée aisément en la chauffant avec de la poussière de zinc. L'amalgame de sodium se comporte de la même façon. L'acide sulfureux, au contraire, est sans action, même à 200 degrés.

En chauffant l'acide rosolique avec une dissolution de *cyanure de potassium*, il se dissout sans coloration; les acides précipitent de cette dissolution l'acide hydrocyanorosolique qui sera décrit plus bas. Ce corps se prépare encore plus facilement en chauffant une dissolution alcaline d'acide rosolique avec du cyanure de potassium.

Les *bisulfites alcalins* dissolvent l'acide rosolique pur sans aucune coloration; cette réaction peut servir à en constater la pureté. S'il contient des produits secondaires, surtout des dérivés nitrés, on obtient toujours une dissolution plus ou moins colorée. Les sels qui se forment dans cette réaction, et qui sont sans doute analogues aux combinaisons qui forment dans les mêmes circonstances les quinones, sont très-solubles dans l'eau et difficiles à isoler. En ajoutant un acide fort, l'acide rosolique se sépare de nouveau, ainsi qu'il a été dit plus haut.

Les *oxydants*, tels que le perchlorure de fer, le permanganate de potasse, l'acide chromique, attaquent facilement l'acide rosolique et donnent naissance à des combinaisons qui se dissolvent dans les alcalis avec une coloration semblable à celle de l'acide rosolique, et s'en séparent par addition d'acide en flocons de couleur rouge de minium; elles cristallisent difficilement. Ces combinaisons sont oxygénées, une analyse a donné des chiffres correspondant approximativement à la formule $C^{20}H^{14}O^5$, qui cependant manque encore de contrôle, l'étude n'en étant pas achevée.

En chauffant l'acide rosolique avec de l'*eau* vers 220 à 250 degrés, on obtient, à côté de produits de décomposition brûnatres et de corps ayant le caractère de phénols, une combinaison incolore, très-soluble dans l'eau. En épuisant le produit de la réaction par l'eau, évaporant et recristallisant plusieurs fois, on l'obtient pure et incolore. D'après ses propriétés et l'analyse, elle est identique avec la matière que M. Liebermann obtint en chauffant la rosaniline avec de l'eau à 270 degrés. Elle fond vers 200 degrés et donne à l'analyse des chiffres qui lui assignent une composition intermédiaire entre les formules $C^{20}H^{16}O^4$ et $C^{20}H^{16}O^4 + H^2O$, ainsi que l'a trouvé aussi M. Liebermann.

	Théorie pour $C^{20}H^{16}O^4$	Théorie pour $C^{20}H^{16}O^4 + H^2O$	Résultat de l'expérience.
C =	75.00	71.00	73.15 pour 100.
H =	5.00	5.32	5.50 —

L'analyse du produit acétylé obtenu en chauffant ce corps avec l'anhydride acétique à

140-150 degrés, démontre qu'il correspond, du moins dans sa partie essentielle, à la formule $C^{20}H^{16}O^{5}$ et qu'il contient 4 atomes d'hydrogène, remplaçables par de l'acétyle.

Le point de fusion du dérivé acétylé est situé vers 148 à 150; il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'acide acétique, et cristallise facilement en aiguilles.

Les analyses donnèrent les résultats suivants :

	Théorie pour $C^{20}H^{12}O^{5}(C^{2}H^{3}O)^{4}$	Expérience.	
C.....	68.88	69.09	68.98 pour 100.
H.....	4.92	5.09	5.00 —

M. Liebermann trouva le point de fusion à 156 degrés et obtint à l'analyse :

C.....	68.25 pour 100.
H.....	5.21 —

D'après cela, 1 atome d'hydrogène s'ajouterait directement à l'acide rosolique. Mais comme il se forme en même temps des produits colorés et du phénol, on ne peut juger du mécanisme de la réaction. La difficulté de se procurer des quantités plus considérables de cette matière a empêché les auteurs d'en poursuivre l'étude. En employant l'alcool au lieu de l'eau ils n'ont obtenu que des matières résineuses.

Ces faits expliquent pourquoi M. Liebermann n'a pu obtenir de l'acide rosolique; il est probable cependant que dans sa réaction ce corps se forme d'abord, et qu'il est décomposé ensuite par l'eau surchauffée.

L'acide rosolique, chauffé avec l'*anhydride acétique* vers 150 à 200 degrés en tube scellé, ne forme pas d'acide rosolique acétylé. Selon la température on obtient différents composés incolores; on peut en isoler de l'acide leucorosolique qui fut identifié par son point de fusion 148 degrés, et l'analyse.

La réaction est donc compliquée, et l'acide rosolique réduit partiellement. D'une manière analogue, la rosaniline donne, avec l'anhydride acétique, des substances incolores difficiles à purifier.

L'*acide leucorosolique*, $C^{20}H^{18}O^{3}$, se prépare en chauffant une dissolution alcaline d'acide rosolique avec de la poussière de zinc jusqu'à décoloration complète. La liqueur, filtrée et acidulée, abandonne l'acide leucorosolique sous forme de cristaux soyeux, incolores. Recristallisé dans de l'alcool étendu, il forme des prismes ou des aiguilles généralement un peu brunâtres. Il se dissout aisément dans l'alcool ou l'éther, surtout à chaud, très-difficilement dans l'eau.

Il se dissout dans les alcalis, sans coloration. Le ferricyanure de potassium colore cette dissolution en rouge; on n'obtient cependant pas de l'acide rosolique, mais une substance plus riche en oxygène. Le perchlorure de fer agit de la même manière.

L'*acide leucorosolique triacétylé*, $C^{20}H^{15}O^{3}(C^{2}H^{3}O)^{3}$, se forme en chauffant l'acide vers 130 à 150 degrés avec l'anhydride acétique ou le chlorure d'acétyle. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool à froid, assez facilement à chaud. Il fond à 148-149 degrés. Il résiste assez bien aux alcalis bouillants, peu à peu il se dissout cependant, en colorant le liquide en rouge.

Acide hydrocyanorosolique, $C^{21}H^{17}AzO^{3}$. — Lorsqu'on ajoute du cyanure de potassium à la dissolution aqueuse d'un sel alcalin de l'acide rosolique, celle-ci se décolore lentement à froid, plus vite en chauffant; cependant il faut un grand excès de cyanure pour obtenir un liquide parfaitement incolore. Généralement il reste un peu bleuâtre, ce qui d'ailleurs n'offre pas d'inconvénient pour la préparation de l'acide hydrocyanorosolique. Les acides le précipitent de cette dissolution, après le refroidissement, sous forme de flocons blancs cristallins, ou à chaud, sous forme d'une masse résineuse qui prend peu à peu la structure cristalline. On le purifie en le cristallisant dans de l'alcool étendu; il se sépare généralement par le refroidissement d'une dissolution saturée à chaud, en gouttes huileuses qui cristallisent peu à peu, quelquefois seulement au bout de plusieurs jours.

L'acide hydrocyanorosolique est facilement soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, peu soluble dans l'eau. Les alcalis le dissolvent facilement; la dissolution, incolore d'abord,

rougit faiblement par une ébullition prolongée. Il ne fond pas encore à 200 degrés; à des températures plus élevées, il se décompose. L'acide sulfurique concentré le dissout lentement à froid, plus vite à une douce chaleur, avec une coloration bleue-violette qui, en chauffant plus fort, devient rouge, et, à l'ébullition de l'acide sulfurique, brunâtre.

L'analyse conduisit à la formule $C^{21}H^{17}AzO^3$.

L'anhydride acétique à 140-150 degrés convertit l'acide hydrocyanorosolique en un dérivé triacétylé, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique et l'alcool, et cristallisant en petits prismes incolores, du point de fusion 143 degrés. L'acide sulfurique concentré produit les mêmes colorations qu'avec l'acide hydrocyanorosolique.

L'analyse ne laisse point de doute sur la formule :

		Théorie pour $C^{21}H^{15}AzO^3(C^2H^3O)^2$	Théorie pour $C^{21}H^{14}AzO^3(C^2H^3O)^3$	Expérience.	
C	=	72.29	70.90	70.57	70.82
H	=	5.06	5.03	5.19	5.32
Az		3.35	3.06	3.33	....

L'acide cyanhydrique s'additionne à l'acide rosolique, il y a donc, comme par les agents réducteurs, formation de trois groupes hydroxyles; le cyanogène ne peut être lié directement à l'oxygène. Cette réaction est analogue à celle de l'acide chlorhydrique sur la quinone ordinaire qui, par cet agent, est transformée en monochlorohydroquinone (1).

Acide tétrabromorosolique, $C^{20}H^{12}Br^4O^3$. — A une dissolution d'acide rosolique dans l'acide acétique on ajoute, à chaud, par un entonnoir effilé, un excès de brome. Immédiatement des lamelles brun verdâtre, à reflet métallique, se séparent. On laisse reposer quelque temps et on chauffe pour achever la réaction et chasser l'acide bromhydrique formé ainsi par l'excès de brome. On épuise le précipité par l'alcool, pour éliminer un peu d'acide rosolique inattaqué, et on le recristallise dans l'acide acétique cristallisable pour le délivrer entièrement d'un produit moins bromé.

L'acide tétrabromorosolique cristallise dans l'acide acétique glacial, dans lequel il est peu soluble à froid, en lamelles brillantes verdâtres. Séparé de cette dissolution par l'eau, ou précipité de ses sels alcalins par un acide, il forme des cristaux microscopiques rouges. Dans les alcalis et l'ammoniaque il se dissout avec une belle coloration violette. Le spectre d'absorption d'une dissolution ammoniacale assez concentrée montre, à côté d'une bande lumineuse située entre les degrés 30 à 45 de l'échelle de Kirchhoff et Bunsen, un seconde bande moins accentuée entre 110 et 125. Dans les dissolutions étendues il y a une bande obscure faible entre 50 et 60, tandis que la partie correspondante aux bandes lumineuses mentionnées ci-dessus est plus brillante.

Les agents réducteurs transforment l'acide tétrabromorosolique en leucodérivé; le cyanure de potassium donne un produit d'addition, et les sulfites alcalins produisent des dissolutions incolores dont les acides minéraux le séparent en flocons rouges.

L'*acide tétrabromoleucorosolique*, obtenu comme l'acide leucorosolique en chauffant une dissolution alcaline avec de la poussière de zinc, est très-soluble dans l'alcool et cristallise en lamelles.

L'*acide hydrocyanotétrabromorosolique* cristallise en prismes aplatis, incolores; il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther.

Dans l'acide sulfurique concentré il se dissout avec une coloration bleue pure. L'entrée du brome a donc changé ici la nuance comme pour l'acide rosolique, en la bleutant.

Pour poursuivre aussi, par rapport aux dérivés bromés, l'analogie entre l'acide rosolique et la rosaniline, les auteurs ont examiné l'action du brome sur celle-ci. En ajoutant du brome à un sel de rosaniline, le sel correspondant de la *tétrabromorosaniline* se sépare aussitôt. La

(1) Nous serions plus enclin d'y voir un argument contre la formule de MM. Graebe et Caro admettant la liaison quinonique des atomes d'oxygène dans l'acide rosolique. Comparer le Mémoire suivant de MM. Fischer. (N.)

base libre cristallise dans la benzine en prismes; elle est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau. Les sels sont insolubles dans l'eau, solubles en violet dans l'alcool, et teignent la laine et la soie en violet. Les auteurs poursuivent l'étude de ce corps et de ses dérivés.

Ils font remarquer finalement l'analogie, dans la substitution de l'acide rosolique et de la rosaniline, avec les phtaléines de la résorcine et de l'orcine qui, d'après M. Baeyer, donnent également de préférence des dérivés tétrasubstitués.

(*Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXIX, p. 184.)

Contribution à la connaissance de la rosaniline.

Par MM. Émile et Otto Fischer.

Les auteurs, dans le courant de leurs études sur les dérivés hydraziniques de la rosaniline, ont été conduits à étudier à fond les combinaisons diazoïques de la rosaniline, de la leucaniline et de l'hydrocyanorosaniline. Ils ont démontré que ces trois corps sont des dérivés triamidés, et ils ont réussi à isoler l'hydrocarbure qui, selon toute probabilité, est la base de tout le groupe de la rosaniline.

Les sels usuels de la diazorosaniline, découverte par MM. Caro et Wanklyn (1), ne cristallisent point et ne sont par conséquent pas appropriés à établir la formule de ce corps; le chloraurate, au contraire, cristallise bien et est assez stable pour permettre des analyses exactes. On l'obtient sous forme d'un précipité cristallin floconneux en ajoutant un excès de chlorure d'or à une dissolution aqueuse de chlorhydrate de diazorosaniline.

Lavé à l'eau, l'alcool et l'éther, puis desséché dans le vide, il répond exactement à la composition :

$$C^{20}H^{13}Az^{6}Cl^{3} + 3\,AuCl^{3} + H^{2}O.$$

La molécule d'eau est de l'eau de cristallisation et non de constitution; en effet, conservée quelque temps dans le vide, la substance, jaune clair d'abord, brunit à la surface, pour reprendre à l'air humide son ancienne couleur.

Elle montre dans toutes ses décompositions une analogie complète avec le dérivé correspondant de la diazobenzine; elle déflagre lorsqu'on la chauffe; portée à l'ébullition avec de l'eau, elle se décompose facilement et tout l'azote se dégage à l'état gazeux; il fut dosé d'après la méthode de M. Griess et on en trouva 6 pour 100, au lieu de 6.12 que réclame la théorie.

Parmi les produits de la réaction solubles en partie dans la potasse, on ne trouva point d'acide rosolique; celui-ci avait été probablement oxydé par $AuCl^{3}$ à l'état naissant; en effet la solution contenait des quantités notables de $Au^{2}Cl^{2}$.

L'analyse du chloroplatinate, déjà signalé par M. Hofmann, donna des résultats analogues, mais un peu moins précis; il répond à la formule :

$$(C^{20}H^{13}Az^{6}Cl^{3})^{2} + PtCl^{4} + 8\,H^{2}O.$$

Chauffé avec l'eau, il dégage également son azote (8 pour 100 au lieu de 8.2 que réclame la théorie), et le résidu renferme des quantités notables d'acide rosolique que le $PtCl^{4}$ ne paraît pas altérer.

Les analyses, ainsi que les propriétés de la diazorosaniline, sont en tout point analogues à la diazobenzine, permettent d'attribuer au chlorure la formule rationnelle $C^{20}H^{13}(Az^{2}Cl)^{3}$.

L'existence d'une telle combinaison rendait déjà fort probable la présence de trois groupes amidés dans la rosaniline. Une formule de cette sorte implique cependant des difficultés, ainsi que le font remarquer MM. Graebe et Caro dans le Mémoire précédent, et il n'y aurait pas d'impossibilité que, dans des bases aussi compliquées que la rosaniline, un groupe imidé puisse, par transposition moléculaire, donner naissance à un composé diazoïque.

L'examen de la combinaison diazoïque de l'hydrocyanorosaniline trancha cette difficulté et donna, avec toute la rigueur possible, la preuve que la rosaniline est bien une triamine de la formule $C^{20}H^{13}(AzH^{2})^{3}$.

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. XV, p. 210.

L'hydrocyanorosaniline, découverte par M. H. Muller (2), se forme d'une manière analogue à la leucaniline par addition de l'acide cyanhydrique à la rosaniline, et se caractérise par ses réactions comme une base à part de la formule $C^{20}H^{20}(CAz)Az^3$.

Sa formation admet deux possibilités ; les éléments de l'acide cyanhydrique s'ajoutent aux groupes azotés de la rosaniline ou à son résidu hydrocarburé. Dans le premier cas, qui démontrerait la formule de MM. Graebe et Caro avec deux groupes imidés, ce composé contiendrait deux groupes amidés et un groupe imidé uni au radical cyanogène ; dans le second, qui n'est admissible sans transposition moléculaire que si la rosaniline renferme trois groupes amidés et un radical hydrocarburé non saturé, l'hydrocyanorosaniline est également une triamine.

L'étude de la combinaison diazoïque a décidé en faveur de cette dernière manière de voir.

Elle fut préparée en faisant passer de l'acide nitreux dans la dissolution chlorhydrique de par ses réactions la base et analysée à l'état de chloraurate, qui correspondit à la formule :

$$C^{20}H^{14}(CAz)Az^6Cl^3 + 3AuCl^3.$$

L'ébullition avec l'eau dégagea tout l'azote à l'état gazeux (théorie 6.8 pour 100; expérience 6).

L'ébullition du sulfate avec l'eau donna l'acide hydrocyanorosolique de MM. Graebe et Caro ; cette décomposition est en tous points analogue à celle de la rosaniline.

Il s'ensuit que l'hydrocyanorosaniline est une triamine de la formule $C^{20}H^{14}(CAz)(AzH^2)^3$, formée par addition d'acide cyanhydrique au radical hydrocarburé de la rosaniline, et si cette addition a lieu sans transposition moléculaire, ce dont nous n'avons aucun motif de douter, la formule $C^{20}H^{13}(AzH^2)^3$, attribuée à la rosaniline, aquiert un tel degré de probabilité que, dans des démonstrations de ce genre, il serait difficile de le dépasser.

Les objections qu'on pourrait faire contre cette formule se réduisent à deux : d'une part, elle n'explique point d'une manière simple la transformation de la rosaniline en acide rosolique si pour ce dernier on conserve la formule de MM. Graebe et Caro ; d'autre part, et ceci est plus grave, elle est en contradiction avec les conclusions que M. Hofmann a tirées de ses recherches sur les dérivés méthylés de la rosaniline.

La première n'est pas d'un bien grand poids, car l'impossibilité où étaient réduits MM. Graebe et Caro de préparer un dérivé triacétylé de l'acide rosolique ne suffit pas à démontrer la liaison quinonique des 2 atomes d'oxygène dans ce corps, d'autant plus que nombre de bonnes raisons, surtout l'existence de l'acide hydrocyanorosolique, y rendent probable la présence de trois groupes hydroxyles.

Quand au second point, les recherches de MM. Hofmann et Girard (3) sur les rosanilines méthylées, d'après lesquelles M. Hofmann couclut qu'il n'y a dans la rosaniline que 3 atomes d'hydrogène remplaçables par des radicaux alcooliques, concordent, ainsi que le font remarquer MM. Graebe et Caro à l'appui de leur formule, aussi bien avec l'existence d'une rosaniline tétraméthylée.

Il est vrai qu'une formule avec trois groupes amidés n'a pas le même appui; mais, d'autre part, l'objection tirée de cette circonstance est atténuée par les observations faites par M. Fischer sur la substitution des bases hydraziniques aromatiques. En effet, quand un des trois atomes d'hydrogène du groupe hydrazinique est remplacé par de l'éthyle, on obtient déjà des composés contenant le groupe ammonium, l'azote pentavalent. Il est donc probable que dans les polyamines aromatiques ordinaires, l'addition de radicaux alcooliques peut déjà avoir lieu quand tous les atomes d'hydrogène d'un seul groupe amidé sont substitués, et avant même que les autres groupes amidés aient été atteints par la substitution. A ce point de vue, tous les dérivés obtenus par MM. Hofmann et Girard peuvent se concilier avec la formule $C^{20}H^{13}(AzH^2)^3$.

Toujours est-il singulier qu'on n'ait pas réussi à obtenir l'hydrocarbure $C^{20}H^{16}$ en décom-

---

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. XII, p. 13.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, 1866, p. 2.

(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 440.

posant la diazorosaniline par l'alcool. Tous les essais faits par MM. Graebe et Caro, et les auteurs, pour le préparer en partant soit de la rosaniline, soit de l'acide rosolique, n'ont donné que des résultats négatifs; il paraît se décomposer à l'état naissant en corps plus simples.

Partant de la leucaniline, les auteurs ont eu plus de succès; ils ont réussi à préparer, d'après les méthodes ordinaires, l'hydrocarbure qui sert de base à ce corps, et, par conséquent, à tout le groupe de la rosaniline. La diazoleucaniline n'a été que mentionnée par M. Hofmann (1) et MM. Wauklyn et Caro (2); les auteurs l'ont isolée et étudiée en détail.

En petit, on la prépare en faisant passer un courant d'acide nitreux dans la dissolution du chlorhydrate de la base; la coloration passe à travers le vert au rose; en ajoutant de l'alcool et de l'éther, le chlorhydrate se précipite sous forme d'une masse pâteuse jaune clair. La composition fut déterminée au moyen du chloraurate qui répond à la formule :

$$C^{20}H^{15}Az^{6}Cl^{3} + 3\,AuCl^{3} + H^{2}O.$$

Le chlorhydrate de diazoleucaniline se dissout facilement dans l'eau avec une coloration bleu verdâtre caractéristique. Porté à l'ébullition, avec l'eau, il se décompose aisément, en formant un précipité volumineux, d'un brun sale, seulement en partie soluble dans la potasse.

Pour préparer l'hydrocarbure en question, la combinaison diazoïque libre n'est point appropriée; difficilement soluble dans l'alcool, elle se dépose en chauffant sur les parois des vases et s'y résinifie dans la plus grande partie.

Il fut plus avantageux de traiter, d'après la méthode de MM. Liebermann et Scheiding, la base dissoute dans l'acide sulfurique concentré par l'acide nitreux et de décomposer les combinaisons diazoïques ainsi obtenues directement par l'alcool.

Dans les préparations en grande échelle, les auteurs opérèrent de la manière suivante :

300 grammes de leucaniline, obtenue en réduisant une dissolution chlorhydrique de fuchsine par la poussière de zinc, furent dissous dans 1,500 grammes d'acide sulfurique concentré, et cette dissolution traitée par portions de 40 grammes par l'acide nitreux. L'excès de cet agent chassé par un courant d'air, chaque portion fut versée lentement dans 250 grammes d'alcool bouillant. Les liquides de toutes les opérations furent réunis et, après la neutralisation de l'acide sulfurique, évaporés au quart de leur volume. On ajouta alors une grande quantité d'eau et l'huile qui se séparait fut extraite par l'éther. Le résidu de la dissolution éthérée fut traité par la soude pour éliminer les acides sulfoconjugués et des phénols, repris par l'éther et soumis à la distillation. La plus grande partie passa bien au-dessus de 360 degrés; on obtint 85 grammes de matière et dans la cornue il ne resta qu'un résidu carbonisé assez faible. Desséchant complétement au moyen du sodium et redistillant, on obtint 55 grammes d'une huile jaunâtre, avec une faible fluorescence bleue qui, même dans un mélange réfrigérant, ne se prit qu'en masse pâteuse et ne déposa des grains cristallins qu'au bout d'un temps assez long. Cependant elle consiste, pour la majeure partie, en un hydrocarbure solide, bien caractérisé, qu'on délivre de ses impuretés le mieux par cristallisation dans le méthylène.

Par le refroidissement d'une solution saturée à chaud, il se sépare sous forme d'une huile lourde, incolore, qui le plus souvent ne cristallise qu'au bout de quelques jours; les eaux-mères évaporées ne cristallisent même qu'au bout de quelques mois. En répétant cette opération on obtient l'hydrocarbure en conglomérats de petits prismes incolores. L'analyse confirma la formule $C^{20}H^{18}$. Il se dissout aisément dans l'éther, la benzine et la ligroïne, peu dans l'alcool et le méthylène à froid. Il fond à 58 degrés et bout sans décomposition bien au-dessus de 360 degrés. Sa tendance cristalline est faible; même à l'état de pureté parfaite l'huile séparée du sein d'un dissolvant ne cristallise souvent qu'après plusieurs jours.

Traité en dissolution acétique par l'acide nitrique fumant et le brome, il fournit des produits de substitution cristallisant mal. Oxydé par l'acide chromique, ou le mélange de bichromate et d'acide sulfurique, il se convertit en une acétone $C^{20}H^{16}O$, qui cristallise, de la ligroïne

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. XII, p. 13.
(2) *Ibid.*, t. XV, p. 210.

bouillante en feuillets incolores réunis en mamelons, qui se ramollissent à 143 degrés et fondent complétement à 148-149 degrés.

En poussant l'oxydation plus loin, on la décompose entièrement; malgré beaucoup d'essais, les auteurs ne réussirent point à obtenir une acétone plus riche en oxygène.

D'après son point de fusion, ses autres propriétés physiques et la composition de son acétone, cet hydrocarbure se distingue essentiellement de tous ses isomères obtenus par synthèse, des deux benzines dibenzylées de M. Zincke (1) et de la diphényle-tolyle-méthane de M. Hemilian (2).

D'après les déductions de MM. Graebe et Caro, on se serait attendu à retrouver en lui une benzine dibenzylée; peut-être est-ce le troisième isomère encore inconnu; ce n'est cependant pas très-probable, à cause de la composition de l'acétone.

S'abstenant provisoirement de proposer une formule rationnelle, les auteurs manifestent l'intention de poursuivre leurs recherches.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. IX, p. 891.)

BOUSSOLE A AIMANTS CIRCULAIRES DE M. ÉMILE DUCHEMIN

Depuis notre dernier article sur la boussole Duchemin, où nous annoncions (Voir *Moniteur scientifique*, mars 1876, p. 284) son triomphe sur les autres compas mis comparativement en expérience à bord du transport l'*Orne*, la boussole à aimants circulaires n'est pas restée inactive.

Mise à l'essai pendant un voyage de plus d'une année, à bord de la frégate-école *la Renommée*, la boussole circulaire a donné lieu à un nouveau témoignage favorable, fait en sa faveur au retour de la frégate, qui a jeté l'ancre en rade de Brest.

Voici en quels termes s'exprime à son sujet, dans une lettre que nous avons sous les yeux, l'officier chargé de rendre compte de son fonctionnement pendant ce long voyage :

« La boussole circulaire, » est-il dit à l'auteur, « règne en maîtresse sur les mers. Celle que nous avons à bord de la *Renommée* a fonctionné tout le temps de la campagne sans en excepter une heure, et nous n'avons eu qu'à nous en louer. C'est elle qui a conduit le bâtiment et nous servait de compas étalon. J'espère qu'une récompense si dignement gagnée par votre belle découverte d'abord et aussi par vos sacrifices si pleins d'abnégation ne se fera pas longtemps attendre..... »

Pour donner à nos lecteurs une idée de la force magnétique de la nouvelle boussole, nous dirons que mesurée sur une aiguille aimantée, elle est représentée par une déviation de cette aiguille égale en moyenne de 50 à 70 degrés. Dans les mêmes conditions la rose à aiguille ordinaire ne donne qu'une déviation de 17 à 20 degrés.

En présence de ces chiffres et des résultats pratiques qui se multiplient sur mer, on ne peut que souhaiter de voir bientôt M. Duchemin en mesure de mettre sa boussole entre les mains de la marine marchande aussi bien qu'entre les mains de la marine de l'État.

Tandis que l'auteur lutte pour arriver à ce résultat, ou au moins pour satisfaire le ministère de la marine, un autre bâtiment vient à son tour de mouiller en vue de Cherbourg.

Il s'agit du *Dupleix*, qui arrive d'explorer les mers de l'Islande, ce pays qui présente l'étrange contraste des glaces éternelles à sa surface et d'un amas de feu dans son sein. Le *Dupleix* avait reçu, en effet, la mission, sous le précédent ministère de M. l'amiral marquis de Montaignac, d'étudier le fonctionnement de la boussole circulaire là même où le marin remarque avec surprise que l'inclinaison magnétique augmente en même temps que la latitude, au point de donner, lorsqu'on pénètre jusqu'aux régions polaires, des inclinaisons voisines de 90 degrés, qui paralysent naturellement l'usage de la boussole; c'est-à-dire que là l'aiguille d'inclinaison se redresse et s'approche de la verticale. Or, on se demandait qui l'em-

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 119.
(2) *Ibid.*, t. VII, p. 1203.

porterait dans ces parages de l'aiguille magnétique ou du cercle aimanté par le procédé de M. Duchemin. C'était, du reste, le seul point intéressant qui restait à vider et qui semble l'avoir été d'une façon très-favorable au nouveau compas, si nous nous reportons aux dépêches suivantes qui nous sont communiquées à notre grande satisfaction :

« Cherbourg, le 4 octobre 1876.

« Cher Monsieur,

« Le *Dupleix* est arrivé d'Islande, le commandant m'a remis son rapport sur vos roses circulaires, et je vais le transmettre au ministre.

« *Le succès de la rose circulaire est complet;* le commandant du *Dupleix* est d'avis qu'on l'adopte d'une manière générale dans la marine.

« Je suppose que dans deux ou trois jours on pourra vous communiquer au ministère ce rapport qui vous intéresse.

« En attendant, je vous fais mon très-sincère compliment, et vous prie, cher Monsieur, d'agréer la nouvelle assurance de mes sentiments les plus distingués.

« Signé : Vice-amiral G. Cloué,

« *Commandant en chef et préfet maritime du littoral du Nord.* »

CABINET DU MINISTRE

« *A Monsieur* Émile Duchemin, *rue Clapeyron, n° 25, à Paris.*

« Monsieur,

« Je vous transmets un extrait de la copie du rapport rédigé à bord du *Dupleix*, à la suite de la campagne que ce bâtiment vient d'effectuer sur les côtes d'Islande.

« Comme vous le verrez, les conclusions de ce rapport sont favorables à l'emploi des roses à aimants circulaires.

« Recevez, Monsieur, l'assurance de ma parfaite considération.

« *Le vice-amiral, sénateur, ministre de la marine et des colonies.*

« Signé : L. Fourichon. »

« Paris, le 9 octobre 1876. »

Rapport sur les roses à aimants circulaires de M. Émile Duchemin, dont l'expérience a été faite, par ordre du ministre, à bord du croiseur *le Dupleix*, pendant sa campagne dans les mers d'Islande.

Les expériences de la rose circulaire Duchemin ont été suivies autant que possible conformément au programme indiqué et ont donné les mêmes résultats à toutes les périodes de la campagne.

. . . . . .

Les trois points sur lesquels devaient se porter les observations étaient les suivants : Fixité de la ligne des pôles, sensibilité, stabilité.

1° *Fixité de la ligne des pôles.* — A différentes reprises, soit à la mer, soit sur rade, la Commission a fait mettre en place la petite aiguille aimantée à pôles renversés destinée à vérifier cette propriété, et l'expérience a toujours démontré que la ligne des pôles n'avait éprouvé aucun déplacement.

Des variations prises journellement à la mer et des comparaisons prises entre les différents compas aux mêmes moments, ont prouvé que les déviations étaient toujours restées les mêmes pour la rose Duchemin. Vers la fin de la campagne, des aurores boréales se sont produites et n'ont apporté aucun changement.

2° *Sensibilité.* — La rose circulaire Duchemin paraît posséder cette qualité à un haut point. Par mer plate, à la vapeur ou sous voiles, la rose suit et accuse immédiatement la moindre

embardée, dans les passes étroites, alors que le navire change presque continuellement de route, venant de plusieurs quarts, tantôt d'un bord, tantôt de l'autre, elle a toujours accusé instantanément le mouvement.

3° *Stabilité.* — La marche à la machine n'influence pas la rose. Les trépidations de l'hélice n'ont jamais donné le moindre soubresaut. A la mer, avec des roulis de 18 degrés de chaque bord, la mer grosse, le bâtiment étant à la cape, la rose Duchemin suit le roulis du navire sans aucune accélération dans l'amplitude des oscillations. Le mouvement s'arrête avec celui du roulis sans que l'on ait jamais remarqué la moindre tendance à l'affolement. La puissance magnétique de ce compas est considérable. Plusieurs fois sur rade, des compas mobiles ont été approchés des différents compas du bord.

Pour les compas ordinaires, les déviations commencent à 1 mètre de distance des centres et à $0^{m}.40$ les compas s'affolent mutuellement. Avec la rose circulaire Duchemin, à 1 mètre de distance, le compas mobile approché est dévié alors que la rose Duchemin n'accuse aucun mouvement (1). Cette dernière ne commence à éprouver de déviations qu'à $0^{m}.50$ des centres, alors que le compas mobile que l'on a approché est affolé complétement.

En résumé, la Commission émet l'avis que dans toutes les circonstances de vent et de mer, à la voile comme à la vapeur, la rose à aimants circulaires, système Duchemin, lui a paru constituer un véritable progrès sur les roses à aiguilles ordinaires actuellement en usage. Elle a surtout apprécié sa sensibilité dans les régions boréales que le *Dupleix* a parcourues pendant sa mission, régions dans lesquelles les compas à aiguilles ont une tendance très-marquée à s'insensibiliser.

Les membres de la Commission :

Ont signé : West, *président*, capitaine de frégate,
Ribes, lieutenant de vaisseau.
Martial, lieutenant de vaisseau.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 18 septembre 1876. — Examen des observations qu'on a présentées, à diverses époques, comme pouvant appartenir aux passages d'une planète intra-mercurielle devant le disque du soleil ; par M. Le Verrier.

— Théorèmes relatifs à des systèmes de trois segments ayant un produit constant ; par M. Chasles.

— Note sur la période de l'exponentielle e^{z} ; par M. Yvon Villarceau.

— Éclairage à l'aide de produits extraits des arbres résineux ; par M. A. Guillemare.

J'ai l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie une solution du problème de l'éclairage, à l'aide de produits divers, exclusivement extraits des arbres résineux (2).

Quand on cherche à brûler, dans une lampe ordinaire, destinée à l'huile de colza ou au pétrole, de l'essence de térébenthine, de la vive essence ou de l'huile dite *pyrogénée* (ces deux dernières extraites l'une et l'autre de la colophane, par distillation fractionnée sur 4 pour 100 de chaux vive), on rencontre deux obstacles, réputés jusqu'à ce jour insurmontables :

1° Les liquides résineux du commerce ne montent dans la mèche que pendant quelques minutes ; au bout d'un temps très-court, l'action capillaire se ralentit considérablement, et s'arrête bientôt.

2° Dans toutes les lampes du commerce, ces mêmes liquides brûlent incomplétement et répandent dans l'atmosphère une fumée intense.

---

(1) Cela est indubitablement le résultat de la grande surface magnérisée du cercle sur laquelle l'aimant terrestre vient agir puissamment. (*Note de la Redaction.*)

(2) Mes recherches ont été effectuées en collaboration avec M. Labarthe, percepteur, et M. Pallas médecin à Sabres (Landes).

Il nous a donc fallu porter notre attention sur deux points : 1° épurer les liquides résineux d'une manière absolue; 2° disposer pour eux un bec ou brûleur spécial. De minutieuses recherches, effectuées dans le laboratoire du lycée de Mont-de-Marsan, nous ont conduits aux résultats suivants :

Les liquides résineux ordinaires et désignés plus haut sont troublés par l'ammoniaque, qui y produit une émulsion laiteuse. Ce trouble laiteux est dû à la résine ou à la naphtaline qu'il contient à l'état de dissolution. Contrairement à un préjugé admis, la distillation de ces liquides, *à feu nu*, ne les rectifie pas; car elle ne modifie pas les circonstances dont nous venons de parler.

La distillation de l'essence de térébenthine et de la vive essence, reposant sur un volume égal d'une eau légèrement alcaline, leur entraînement au moyen de la vapeur d'eau, l'action directe et prolongée de solutions concentrées de carbonates alcalins sur les huiles de résine, amènent, pour tous ces liquides, la séparation complète et absolue de la colophane et de la naphtaline qu'ils contiennent. Cette séparation peut être regardée comme certaine quand l'ammoniaque n'altère plus leur parfaite limpidité. Ils montent alors dans la mèche sans obstacle.

Nos trois liquides résineux contiennent 80, 90 et 92 pour 100 de carbone. Pour brûler et utiliser tout à la fois cet excès de carbone au profit de la lumière, nous disposons autour de la mèche deux courants lamelliformes : l'un, extérieur, au moyen d'un cône de 8 centimètres de hauteur; l'autre, intérieur, au moyen d'un bouton conique mobile. Le tirage est complété par une cheminée en verre, que nous sommes obligés de dépolir à sa base, tant l'éclairement est intense.

Cette lumière, remarquable par son immobilité, sa blancheur, devant laquelle pâlissent toutes les autres, conviendra sans doute pour les fanaux à bord des navires et les appareils phototélégraphiques que l'on expérimente en ce moment aux ministères de la guerre et de la marine.

Son prix modique contribuera sans doute à la faire admettre.

Son adoption doublera vraisemblablement le prix actuel de la gemme; elle sera, par ce côté, une source de bien-être pour nos départements les plus déshérités, et en particulier pour celui des Landes, que nous habitons.

— Sur un mode de traitement des vignes phylloxérées par la chaux; par M. Th. Pignède. Je coupe les vignes à peu près mortes et improductives, au printemps, entre deux terres, et je les fume avec de la chaux fusée, à raison de $^1/_2$ kilogramme par cep. La première année, ces vignes donnent des pousses vigoureuses; la seconde année, elles produisent de nombreux et beaux raisins, pourvu qu'on les traite de la façon suivante, aussi bien que les ceps attaqués déjà par le Phylloxera, mais encore vivaces.

Dans le courant de mars ou les premiers jours d'avril, je creuse, autour des ceps malades, un trou d'environ 10 centimètres de profondeur et d'autant de rayon, où je jette deux grosses poignées de chaux fusée; puis j'enduis le cep tout entier, avec un pinceau, d'une couche de lait de chaux, après l'avoir, au préalable, soigneusement dépouillé de son écorce. Cette triple opération détruit la plus grande partie des insectes et des œufs, arrête l'éclosion des œufs qui restent sur le cep, empêche en outre le Phylloxera venant d'une vigne attaquée de s'introduire dans les ceps traités par la chaux.

Ce remède est ainsi à la fois préservatif et curatif, et je suis persuadé que, appliqué aux vignes saines, il les sauve du Phylloxera. Je ne l'ai encore expérimenté, cette année même, que sur quatre cents ou cinq cents ceps, à dire vrai, bien malades. Ils sont aujourd'hui magnifiques et portent de nombreux raisins. Avec 100 kilogrammes de chaux, du prix de 1 franc, un homme peut, dans un jour, traiter cinq cents ou six cents pieds malades.

— M. le Secrétaire perpétuel présente, au nom de M. Lucan, médecin à Laudana (Congo), un instrument employé par les nègres du Congo pour prendre les serpents.

Cet appareil est un tube dont les parois, formées de fragments de roseaux entrelacés, se resserrent dès que le serpent s'y est introduit, par les efforts mêmes que fait l'animal pour s'échapper.

— Sur la capture des serpents à sonnettes et sur la prétendue association de ces serpents

avec une petite chouette et une petite marmotte. Note de M. A. Trécul, à propos de la communication précédente.

Voici le procédé suivi par l'illustre botaniste :

« Pendant mon voyage dans l'Amérique du Nord, je traversai, en 1848, une contrée située à l'ouest de l'Arkansas, où les serpents à sonnettes sont très-communs. J'en pris plusieurs que j'adressai au Muséum. L'année suivante, j'en envoyai aussi du Texas. Ayant remarqué que, après s'être fait entendre, ils avaient peu de disposition à se jeter sur les personnes un peu éloignées, j'eus l'idée de les prendre de la manière suivante : J'attachais une ficelle au bout de la baguette de mon fusil, je faisais un nœud coulant à l'extrémité libre de cette ficelle, puis j'allais au serpent que j'avais entendu ou qui m'avait été désigné par les Osages avec qui je voyageais, je l'excitais, et, quand il se dressait menaçant en sifflant, je lui passais mon nœud coulant autour du cou et je l'enlevais. Il ne faisait alors aucun mouvement, aucun effort pour se dégager et restait droit comme un bâton. Il était facile de le tuer. »

Ce procédé, on le voit, est renouvelé de celui bien connu pour attraper les pierrots : on sait qu'il suffit d'approcher doucement d'eux et de leur mettre un grain de sel sur la queue. Le moineau est pris, absolument comme le serpent de M. Trécul.

Quant à la prétendue association de la marmotte, de la chouette et du serpent, M. Trécul n'a rien vu de pareil ; bien au contraire, la marmotte ne quitte son trou qu'avec la plus grande prudence, mais elle paraît vivre en bonne intelligence avec la chouette. Quant au serpent, il vit seul dans son trou, et c'est avec beaucoup de cérémonie que, M. Trécul ayant demandé à lui parler, pour lui passer son nœud coulant autour du cou, il s'est décidé à sortir de son terrier.

Cette fois-ci encore, M. Trécul prit les trois animaux l'un après l'autre et les envoya au muséum, où il ne tarda pas à les rejoindre.

— Formule symbolique donnant le degré du lieu des points dont les distances à des courbes algébriques données vérifient une relation donnée. Note de M. G. Fouret, présentée par M. Chasles.

— Détermination, par la méthode de correspondance analytique, du degré de la courbe ou surface enveloppe d'une courbe ou d'une surface donnée ; par M. L. Saltet.

— Sur les propriétés physiques du gallium ; par M. Lecoq de Boisbaudran. — Ayant récemment préparé un peu plus d'un dem-igramme de gallium dans un grand état de pureté, l'auteur s'est appliqué à en vérifier le point de fusion et la densité. Le point de fusion lui a donné + 30°.16 et la densité 5.956. M. Lecoq de Boisbaudran fait remarquer l'extrême importance qui s'attache à ce dernier nombre, confirmant les vues théoriques de M. Mendeleef.

« En mai 1876, j'essayai, dit l'auteur, de mesurer la densité du gallium sur un échantillon de 6 centigrammes ; j'obtins 4.7 à 15 degrés (et relativement à l'eau à 15 degrés). La moyenne des densités de l'aluminium et de l'indium étant 4.8 (à 5.1), le poids spécifique provisoirement trouvé pour le gallium paraissait pouvoir s'accorder assez bien avec une théorie plaçant ce métal entre l'indium et l'aluminium. Cependant les calculs établis par M. Mendeleef pour un corps hypothétique, qui semble correspondre au gallium (du moins d'après plusieurs de ses propriétés), conduisaient au nombre 5.9. »

Aujourd'hui M. Lecoq trouve le fameux nombre prédit par le chimiste russe et c'est un grand triomphe pour ce dernier. L'on ne sait donc qui on doit le plus féliciter du théoricien perspicace ou du chimiste habile, qui vient d'enrichir la science d'un nouvel élément si curieux.

— Recherches anatomiques et morphologiques sur le système nerveux des insectes hyménoptères ; par M. Ed. Brandt.

— Expériences et observations sur les roches vitreuses ; par M. Stan-Meunier. — « Chacun des types de roches vitreuses se rapportant par la composition élémentaire à un groupe de roches cristallines (les obsidiennes aux trachytes, les gallinaces aux basaltes, les rétinites aux porphyres, etc.), il semble, à première vue, qu'elles soient comme des scories de roches correspondantes, et l'on peut s'attendre à les reproduire par la fusion, c'est-à-dire par la vitrification de celles-ci. L'expérience cependant est loin de réaliser cette prévision, car les

roches vitreuses naturelles, à l'opposé des produits de vitrification, sont hydratées et renferment, en outre, le plus souvent des matières volatiles. Il résulte, au contraire, des recherches que nous poursuivons depuis plusieurs années, que les roches cristallines peuvent, dans beaucoup de cas, être considérées comme le résultat de la dévitrification des roches vitreuses. L'observation de certains échantillons naturels conduisait déjà à cette opinion; elle a été confirmée par des expériences faites, les unes à la faïencerie de Choisy-le-Roi, les autres à la manufacture de Saint-Gobain. Pour obtenir la dévitrification des roches étudiées, il faut commencer par les fondre afin d'en chasser tous les éléments volatils, puis les soumettre pendant huit jours à une température convenable. L'obsidienne, la gallinace et la rétinite, traitées ainsi, ont donné des résultats fort nets qui arriveraient certainement à reproduire le trachyte, le basalte et le porphyre si l'expérience était suffisamment prolongée. »

— De l'emploi du gaz acide carbonique pour la conservation de certaines eaux minérales naturelles à base de crénate de fer; par M. Emile Duchemin. — Il existe au lieu dit Vertes-Feuilles, à une très-petite distance de l'établissement de Pierrefonds (Oise), une source d'eau minérale ferrugineuse, à base de crénate de fer; son débit est à peu près de 1 litre 25 centilitres par minute; sa fraîcheur, par une température ambiante de 25 degrés, est à l'intérieur de la source de 14° centigrades.

On remarque que cette eau ne peut être transportée pour l'usage; il faut la boire sur place, autrement, en moins d'une heure, surtout pendant la saison d'été, elle se trouble et la notable partie de fer qu'elle contient est précipitée. C'est ce qui arrive en général pour ces sortes d'eaux dont on peut cependant tirer un grand parti, et il est évident que cette raison seule a fait abandonner l'usage de l'eau de Vertes-Feuilles au domicile des malades.

J'ai eu l'idée de charger *très-faiblement* cette eau de gaz acide carbonique, soit en lui associant directement du bicarbonate de soude et de l'acide tartrique, soit en employant le gaz acide carbonique pur. Dans les deux cas l'eau est restée parfaitement limpide à toutes températures atmosphériques.

Je pense que ce moyen pourrait être employé dans l'intérêt de ceux qui fréquentent la station si salubre de Pierrefonds, et qu'il y aurait lieu peut-être de l'appliquer pour la conservation des eaux d'une composition similaire à celle de Vertes-Feuilles.

— **Séance du 25 septembre.** — Examen des observations qu'on a présentées, à diverses époques, comme appartenant aux passages d'une planète intra-mercurielle (suite), par M. Le Verrier.

— Conséquences vraisemblables de la théorie mécanique de la chaleur; par M. le général Favé. — Conceptions théoriques et inoffensives sur l'éther, méditées pendant les loisirs de l'honorable général.

— Sur le contact d'une courbe avec un faisceau de courbes doublement infini. Note de M. W. Spottiswoode.

— Recherches photomicrographiques sur les effets de la réduction des sels d'argent dans les épreuves photographiques; par M. J. Girard.

— Les schistes carburés des Côtes-du-Nord. Note de M. J.-T. Héna. — Contrairement aux opinions anciennes, M. Massieu, ingénieur des mines à Rennes, avait rapporté à la période antésilurienne plusieurs bandes de terrains classés autrefois comme siluriens. Mes observations sur plusieurs points du département me paraissent confirmer l'opininn de M. Massieu.

Les schistes carburés, schistes graphiques, parmi lesquels il faut ranger les *terres noires* des environs de Saint-Brieuc, caractérisent principalement cette formation antésilurienne de notre département et d'une partie du Finistère, depuis Saint-Brieuc jusqu'à Plestin, en passant par Pontrieux, Laroche, les environs de Lannion et Saint-Michel-en-Grève, etc., du nord au sud-ouest du département.

Ce que l'on peut ajouter comme preuve de l'ancienneté de cette formation, c'est que le granit ancien, blanchâtre à petits grains, constaté par les précédents explorateurs, est postérieur au schiste avec carbure. On voit, en effet, ce granit envoyer des filons dans le schiste lui-même, entre Trédrez et Saint-Michel-eu-Grève, et sur une foule d'autres points..... »

— Sur la destruction du phylloxera par la culture intercalaire du maïs rouge. Lettre de M. Gachez à M. Dumas. — Après de longues et patientes recherches, je suis arrivé à me convaincre que les vignes dans les rangs desquelles j'avais semé du maïs rouge étaient complément préservées du phylloxera, l'insecte abandonnait la vigne pour se précipiter en masse sur les racines du maïs. L'année dernière, et même au printemps dernier, les racines des pieds de vignes traitées par mon procédé étaient couvertes de phylloxeras; ce mois-ci, malgré les plus patientes recherches, je n'ai pu trouver un seul individu de cette espèce, mais, en revanche, les pieds de maïs en étaient complétement infestés; les racines du maïs semé dans une terre à côté ne présentaient pas trace de phylloxeras. »

— Sur l'emploi de bobines à résistance très-petite, pour permettre d'appliquer les lignes télégraphiques, en temps d'orage, à des avertissements météorologiques, par M. Germain.

— Du nombre des branches de courbes d'un système (μ, ν), qui coupent une courbe algébrique donnée, etc., par M. G. Fouret.

— Nouveau procédé d'extraction du gallium; par M. Lecoq de Boisbaudran. — Suit le procédé encore très-compliqué; mais la difficulté surtout est de savoir sur quels minerais de zinc opérer, pour ne pas exécuter tous ces traitements en pure perte.

Séance du 2 octobre. — Nouveaux calculs de M. Chasles.

— Les planètes intra-mercurielles; par M. Le Verrier (suite).

— Note sur les passages des corps hypothétiques intra-mercuriels; par M. J. Janssen.

— M. Mouchot lit un mémoire sur l'application industrielle de la chaleur solaire. L'ingénieux physicien a donné une nouvelle disposition à sa machine solaire. Son appareil est surtout destiné cette fois à réaliser des distillations. En un quart d'heure sa machine convertit 1 litre de vin en eau-de-vie qui, dit l'auteur, loin de posséder le goût désagréable de l'alcool retiré du vin par les procédés ordinaires, offre au palais surpris la saveur du meilleur kirsch. En mettant des fleurs dans la chaudière, on fait des essences et des parfums, et avec de l'eau seule, qui se volatilise, on peut chauffer une petite cuisine américaine et préparer un dîner.

— Note sur la reproduction du Phylloxera; par M. Lichtenstein. — Ce que nous voyons de plus clair dans la lecture de cette note, c'est que les naturalistes s'embrouillent de plus en plus et que le phylloxera continue ses ravages.

— M. Saltet adresse une note, à propos de la Communication récente de M. Halphen, sur la formule qui indique le nombre des coniques d'un système (μ, ν) satisfaisant à une cinquième condition.

— M. Gazan adresse une nouvelle note relative à la théorie des taches solaires et à la constitution du soleil.

D'après M. Gazan, les taches doivent être expliquées par le refroidissement continu du soleil, qui transforme en couches liquides les couches de vapeurs inférieures de son atmosphère. Le soleil ne doit pas être considéré comme un corps gazeux : c'est une grosse terre, en voie de refroidissement, qui se compose d'un noyau en fusion, de vapeurs et de gaz contenus dans une enveloppe solide, laquelle est surmontée d'une couche liquide et lumineuse à sa surface et supporte une atmosphère de vapeurs et de gaz. — Renvoyé à M. Faye.

— Découvertes des planètes (168) et (169).

— Éléments et éphémérides de la planète (164) *Eva*.

— Influence de la température sur l'aimantation ; par M. J. Gaugain.

— Réactions chimiques du gallium; par M. Lecoq de Boisbaudran.

— Sur un squelette d'*Hemiphractus;* par M. P. Brocchi.

— Sur les phénomènes intimes de la division cellulaire; par M. H. Fol.

— Siphonnement et migration des gaz; par M. F. Bellamy.

Séance du 9 octobre. — M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie que le supplément à la deuxième partie du tome I[er] du *Recueil de Mémoires, rapports et documents relatifs à l'observation du passage de Vénus sur le soleil* est en distribution au secrétariat.

— Sur l'absorption de l'azote libre par les principes immédiats des végétaux, sous l'influence de l'électricité atmosphérique; par M. Berthelot. — D'après des expériences faites précédemment (voir *Moniteur scientifique* séance du 5 juin, numéro de juillet, p. 738), l'auteur avait reconnu que l'azote libre est absorbé directement à la température ordinaire par les matières organiques sous l'influence de l'effluve électrique; cette absorption a lieu soit avec l'azote pur et sec et les carbures d'hydrogène, circonstance dans laquelle l'oxygène est absolument exclu, soit avec le principe ligneux et la dextrine humides; elle s'opère également avec l'azote pur et avec l'azote de l'air. Dans ces expériences l'effluve électrique était développée au moyen de tensions énormes et avec une grosse bobine Ruhmkorff, c'est-à-dire dans des conditions comparables aux tensions foudroyantes qui se produisent entre les nuages et le sol, pendant la durée des orages : l'application des résultats obtenus à la végétation était donc légitime, mais seulement pour ces conditions exceptionnelles. Cependant on pourrait se demander si l'absorption de l'azote a lieu également sous l'influence des tensions électriques beaucoup plus faibles, qui se produisent incessamment dans l'atmosphère. C'est pour examiner cette question que l'auteur a institué une suite d'expériences, qui démontrent qu'il en est réellement ainsi.

Profitant de l'installation réalisée à l'Observatoire de Montsouris, M. Berthelot a soumis, soit de longues bandelettes de papier blanc à filtre humide, soit quelques gouttes d'une solution sirupeuse de dextrine à des influenees électriques naturelles dont l'intensité était à chaque instant mesurée. Dans un appareil qu'il présente à l'Académie, ces matières ont été soumises dans l'air ou dans l'azote à une tension correspondant en moyenne à trois couples et demi de Daniell. Or, toujours de l'azote a été fixé, et la matière soumise à la chaux sodée a dégagé de l'ammoniaque comme les matières organiques. Inutile de dire que la même matière laissée librement en contact avec l'atmosphère n'a pas donné le moindre signe de fixation de l'azote.

Ces nouvelles expériences de notre éminent chimiste mettent en lumière l'influence d'une cause naturelle, à peine soupçonnée jusqu'ici et cependant des plus considérables, sur la végétation. Lorsqu'on s'est préoccupé de l'électricité atmosphérique jusqu'à ce jour en agriculture, ce n'a guère été que pour s'attacher à ses manifestations lumineuses et violentes, telles que la foudre et les éclairs. Dans toute hypothèse, on a envisagé uniquement la formation des acides nitrique, nitreux et du nitrate d'ammoniaque; il n'y a pas eu jusqu'à présent d'autre doctrine relative à l'influence de l'électricité atmosphérique pour fixer l'azote sur les végétaux. Or, il s'agit, dans ces expériences, d'une action toute nouvelle, dit M. Berthelot, absolument inconnue, qui fonctionne incessamment sous le ciel le plus serein, et qui détermine une fixation *directe* de l'azote sur les principes des tissus végétaux. Dans l'étude des causes naturelles capables d'agir sur la fertilité du sol et sur la végétation, cause que l'on cherche à définir par les observations météorologiques, il conviendra désormais, non-seulement de tenir compte des différences dans les actions lumineuses ou calorifiques, mais aussi de faire intervenir l'état électrique de l'atmosphère.

— Sur l'affinité capillaire, par M. E. Chevreul. — L'illustre chimiste fait l'histoire de ce qu'il a appelé le premier *l'affinité capillaire.*

Mes premières observations, dit-il, sur cette force remontent à l'année 1809, soit en nombres ronds à soixante-sept ans. Je constatai, à cette époque, l'union du charbon solide avec l'acide azotique, l'acide chlorhydrique, les bases alcalines, les sulfures alcalins, etc. En 1811, je publiai des faits de cet ordre, concernant le charbon de cartilage du *squalus peregrinus*. En 1821, je donnai le nom d'*affinité capillaire* à la force en vertu de laquelle le charbon enlève des principes odorants et des principes colorants à des eaux odorantes et colorées, que l'on met en contact avec lui. Je constatai, en 1841, que l'eau distillée provenant de la cuisson des aliments, opérée dans un appareil d'un mécanicien de Nantes, perdait le cuivre qu'elle avait enlevé au conducteur de l'appareil, lorsqu'on passait l'eau cuivreuse dans un filtre de charbon et qu'après ce passage elle ne se colorait pas, comme elle le faisait auparavant, par son mélange avec l'acide sulfhydrique : la certitude était alors acquise qu'elle pouvait être bue sans inconvénient dans les voyages de long cours.

L'*affinité capillaire* intervient dans une foule de circonstances du ressort de la chimie,

et encore de l'économie des arts industriels, de l'économie domestique et de l'économie agricole.

Les expériences dont cette note est l'objet concernent l'action du massicot ou de la litharge calcinée sur l'eau de chaux, l'eau de strontiane et l'eau de baryte. 100 grammes d'eau de chaux tenant 0gr.125 de chaux, mis soixante-douze heures en contact avec 10 grammes de litharge en poudre, leur ont cédé 0gr.115 de chaux, par affinité capillaire. Les 10 milligrammes de chaux restés en dissolution avaient dissous 7 milligrames de litharge.

100 grammes d'eau de baryte tenant 3gr.115 de baryte, mis soixante-douze heures en contact avec 10 grammes de litharge en poudre, leur ont cédé 1gr.725 de baryte par affinité capillaire; 1gr.390, restés en solution, avaient dissous 455 milligrammes de litharge.

Conséquences. — Toutes les fois qu'un précipité A est très-volumineux relativement à un corps B, qui ne serait pas précipité, s'il était seul, par le corps C qui a précipité le premier A, le précipité peut, par *affinité capillaire,* entraîner plus ou moins du corps B.

Exemple : le sesquioxyde de fer hydraté peut donner lieu à la précipitation d'une petite quantité de chaux qui accompagnerait l'oxyde de fer. Il en est de même de l'alumine, du phosphate de chaux, etc.; et un cas fréquent, c'est lorsqu'on précipite du sulfate de baryte, des phosphates terreux ou métalliques, etc., de liquides tenant des principes colorants d'origine organique, que le précipité, au lieu d'être incolore, soit véritablement *teint* par le principe colorant qui se précipite avec lui.

En 1810, j'employai la litharge pour décolorer l'infusion aqueuse de campêche, afin de savoir ce que la solution décolorée renfermait. C'est par ce procédé que Gay-Lussac prouva, plusieurs années après cette publication, que l'*alcool* est tout formé dans le vin.

L'*affinité capillaire* est surtout intéressante à étudier en agriculture; elle comprend non-seulement la *mouillure* du sol et de la racine, mais encore l'action de l'eau sur l'engrais organique qui doit pénétrer dans la plante, l'action que l'air peut exercer sur la matière organique en présence de tel sol et non de tel autre.

En définitive, pour que la Science intervienne dans les questions agricoles, relativement aux éléments nécessaires à la végétation, il faut connaître les *espèces chimiques* qui sont nécessaires à la plante, et savoir si elles manquent au sol où l'on se propose de cultiver une plante donnée, afin de l'y ajouter si elle fait défaut. L'engrais ainsi envisagé n'est plus *absolu*, mais *complémentaire*, et c'est par des expériences très-délicates que l'on peut apprécier les conditions les plus favorables à l'assimilation de la matière du monde extérieur à la plante.

— De l'action que l'acide borique et les borates exercent sur les végétaux, par M. Eugène Peligot. — Les propriétés antiseptiques reconnues dernièrement au borax ont conduit l'auteur à étudier l'action que ce corps peut exercer sur la vie des végétaux. Les premiers résultats obtenus sont tellement nets que ce chimiste n'hésite pas à les communiquer à l'Académie.

L'expérience a été faite sur des haricots. Douze vases en terre poreuse, d'une capacité de 5 à 6 litres, ont reçu chacun quatre graines; au bout d'un mois, le 3 septembre, la végétation étant vigoureuse et uniforme, les plantes ont été arrosées avec la même quantité d'eau tenant en dissolution diverses matières salines; la pluie ayant été abondante pendant la durée de l'expérience, l'arrosage n'a été fait qu'une seule fois, à raison de 1 litre contenant $^{2}/_{1000}$, soit 2 grammes, de ces matières fertilisantes ou non fertilisantes.

Parmi les substances employées, se trouvaient le borate de soude, le borate de potasse et l'acide borique; l'effet produit par ces corps n'a pas tardé à se faire sentir; les feuilles de ces trois lots ont commencé à jaunir au bout de quelques jours, tandis que celles des autres plants sont restées d'un vert foncé. Tous les lots traités par les sels fertilisants, à savoir le phosphate et l'oxalate d'ammoniaque, le nitre, l'azotate de soude, le phosphate de chaux et aussi pour deux plants, l'eau ordinaire, ont accompli normalement les différentes phases de leur développement, tandis que la vie a été complétement supprimée dans les plantes qui ont reçu l'acide borique libre ou combiné.

Le choix du borate de potasse pour l'une de ces expériences a été fait dans le but de répondre à l'objection qu'on aurait pu faire à l'égard de l'action plus ou moins nuisible que divers sels de soude exercent sur les fermentations ou, ce qui est plus ou moins connexe,

sur le développement des végétaux. Dans le cas actuel, cette action de la soude a été nulle; il est vrai que les doses employées étaient si faibles qu'il n'existait pas de différences sensibles entre les plantes ayant reçu les sels fertilisants et celles qui n'ont été arrosées qu'avec de l'eau ordinaire; mais ce résultat rend encore plus précises les conclusions qu'on peut tirer de cette expérience.

C'est en effet à l'acide borique et non au borate de soude qu'il faut attribuer l'action délétère exercée sur ces plantes. Comme il est difficile d'admettre *a priori* qu'une substance aussi toxique pour les végétaux jouisse d'une parfaite innocuité pour les animaux, on est en droit de s'enquérir si la conservation par le borax et l'acide borique de viandes fraîches destinées à l'alimentation ne présente pas quelque danger au point de vue de la santé publique.

L'Académie a reçu l'an passé deux caisses de viandes conservées par ce procédé; ces caisses, venant de Buenos-Ayres, m'ont été adressées; la bonne conservation de ces viandes ne paraît pas douteuse; elles doivent être, avant d'être consommées, lavées à l'eau et débarrassées, autant que possible, de la saumure formée de borax, d'acide borique, de sel marin et de nitre dont elles sont imprégnées; mais j'ai des doutes sur la complete efficacité de ce lavage; aussi je demande qu'un membre de la section de médecine me soit adjoint, qui nous dira si l'expérience a établi que ces corps, nuisibles pour les plantes, présentent pour les animaux toutes les garanties désirables d'innocuité. M. Cl. Bernard sera adjoint à M. E. Peligot.

— Sur l'action réciproque de l'acide oxalique et des alcools monoatomiques; par MM. A. Cahours et E. Demarçay. — Lorsqu'on éthérifie l'acide oxalique en faisant agir, concurremment avec lui, sur l'alcool, l'acide sulfurique au maximum de concentration, on obtient exclusivement de l'éther oxalique dont la proportion toutefois est loin d'être celle qu'indique la théorie, ce qui est dû à l'action destructive exercée par l'acide sulfurique concentré sur une partie de l'acide oxalique.

Indépendamment de l'éther oxalique, il se produit une certaine quantité d'oxyde d'éthyle résultant de l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool. Fait-on agir sur ce dernier l'acide oxalique seul, après l'avoir préalablement desséché, la production de l'éther oxalique est toujours accompagnée de celle de l'éther formique, ainsi que l'ont constaté les premiers Schmidt et Lœwig, etc.

— Sur l'anguillule stercorale; par M. Bavory. — Le nématoïde trouvé par le docteur Normand dans les selles des malades atteints de diarrhée de Cochinchine, et nommé par moi *anguillule stercorale*, peut à la rigueur conserver cette dénomination, mais il se rapproche beaucoup du *Rhabditis terricola* de Dujardin, genre *Leptodera* de Schneider, et les différences qui l'en séparent ne me paraissent pas de valeur générique. L'espèce seule est nouvelle et doit être ainsi caractérisée..... Suit la description très-complète qu'en donne l'auteur.

M. Normand a rencontré ce parasite dans l'estomac, dans tout l'intestin, dans le canal pancréatique, dans le canal cholédoque, dans les canaux hépatiques et aussi sur les parois de la vésicule biliaire; jusqu'à présent on a constaté sa présence chez une trentaine de malades au moins.

— De l'écoulement du sang par des tubes de petit calibre (transpirabilité de Graham). Note de M. Haro. — Suite d'expériences intéressantes ayant, il nous semble, quelque analogie avec celles que M. A. Guerout élucide depuis assez longtemps déjà et sur les quelles plusieurs notes ont paru dans les *Comptes-rendus*.

— Étude géologique sur les grottes préhistoriques de Grioulx, dans leurs rapports avec les eaux thermales; par M. Jaubert.

— Nouvelles observations sur le phylloxera du chêne, comparé au phylloxera de la vigne; par M. Balbiani.

— Résultats obtenus dans le traitement, par le sulfure de carbone, des vignes attaquées par le phylloxera; mesure dans laquelle ce traitement doit être appliqué; par M. Alliès. — Nouveaux compliments à M. Dumas. La note de deux pages de M. Alliès aurait pu être réduite à deux lignes, car l'auteur ne fait que répéter ce que lui et d'autres ont déjà dit.

— M. Maumené adresse une réclamation de priorité au sujet du traitement des vignes phylloxérées par des plantations intercalaires de thym.

— Plusieurs brochures sont signalées comme importantes, entre autres un *Manuel du Ma-*

gnanier; application des théories de M. Pasteur à l'éducation des vers à soie; par M. L. Roman. 1 volume grand in-18, avec nombreuses figures empruntées à l'ouvrage de M. Pasteur. Ce petit volume est édité avec un grand luxe par M. Gauthier-Villars. Le prix en est de 4 fr. 50.

— Sur les ordres et les classes de certains lieux géométriques; par M. Halphen.

— Dosage de l'azote nitrique dans les substances organiques. Composition chimique de divers cotons-poudres (coton comprimé d'Abel, papier collodion). Note de MM. Champion et H. Pellet.

— Sur les limites entre lesquelles peut se produire l'explosion du grisou, et sur de nouvelles propriétés du palladium. Note de M. J. Coquillion, présentée par M. Chevreul. — Les explosions du grisou peuvent se produire entre des limites bien plus étendues qu'on ne le croit généralement; ainsi, pour 1 de grisou, la quantité d'air peut varier de 6 16, bien qu'à ces deux limites le danger ne paraisse pas sérieux. En second lieu, nous voyons que le palladium peut être impunément porté au rouge dans un des mélanges les plus détonants que l'on connaisse : le mélange gazeux ne fait que diminuer dans les proportions qu'indique la théorie.

— Sur la forme cristalline du mélinophane, par M. E. Bertrand. — L'auteur a reconnu que ce minéral cristallise dans le système du prisme carré.

— La formule des seiches; par M. F.-A. Forel. — Je me suis fondé sur les faits suivants pour établir la théorie qui fait, des *seiches* des lacs, des vagues d'oscillation fixe (vagues de balancement, oscillation stationnaire nonodale), oscillant suivant le diamètre longitudinal et le diamètre transversal des lacs.

Les seiches sont des mouvements rhythmiques; leur durée est indépendante de leur amplitude; leur durée est en rapport avec les dimensions des lacs : elle est d'autant plus grande que le lac est plus long et moins profond; dans le même lac, les seiches transversales, qui oscillent suivant le petit diamètre, ont une durée moins longue que les seiches longitudinales qui oscillent suivant le grand diamètre. Des observations simultanées, faites aux deux extrémités d'un même lac, montrent l'eau s'élevant à l'une des extrémités, pendant qu'elle s'abaisse à l'autre, *et vice versa*; les tracés obtenus par mon limnimètre enregistreur, et dont j'ai publié récemment quelques exemples, ont démontré, d'une manière indiscutable, la réalité de la plupart de ces faits. Je puis offrir aujourd'hui en complément de cette démonstration la vérification mathématique.

Exemples : I. — La durée des seiches du lac Léman est de 10 minutes, $t = 300^s$; la largeur du lac étant de $13^{km}.8$, le calcul donne pour la profondeur moyenne 216 mètres, chiffre très-admissible, la profondeur maxima étant 334 mètres, et la profondeur allant régulièrement en décroissant jusqu'à 70 mètres à l'extrémité orientale et à 190 mètres à l'extrémité occidentale du grand lac.

II. — La durée des seiches longitudinales du lac de Neuchâtel est de 2840 secondes; la longueur du lac est de $38^{km}.2$, la profondeur maxima 135 mètres, la profondeur moyenne calculée 72 mètres.

III. — La durée des seiches longitudinales du lac de Brienz est de 574 secondes, la longueur du lac est de $13^{km}.7$, la profondeur maxima 261 mètres, la profondeur moyenne que donne le calcul 233 mètres. Ce lac est remarquable, entre tous, par son fond plat et égal sur la plus grande partie du bassin.

Séance du 16 octobre. — M. le Président rappelle à l'Académie la perte douloureuse qu'elle a faite, depuis la dernière séance, dans la personne de M. Ch. Sainte-Claire Deville, membre de la Section de Minéralogie.

M. Ch. Sainte-Claire Deville appartenait à l'Académie depuis 1857. Il est décédé à Paris le 10 octobre.

Né à Saint-Thomas (Antilles) en 1814, il était ancien élève de l'École des mines, professeur au Collége de France, où il avait remplacé M. Élie de Beaumont à sa mort, après l'avoir longtemps suppléé, et inspecteur des établissements météorologiques de France et d'Algérie, officier de la Légion d'honneur depuis le 13 août 1862.

M. Dumas donne, sur les travaux du regretté géologue, quelques détails qu'on pourra lire dans le *Compte-rendu*.

— Les planètes intra-mercurielles; par M. Le Verrier.

— Exploration de toute la côte qui forme le golfe des deux Syrtes. Lettre de M. Mouchez, membre de l'Académie, à M. Dumas. — « J'ai l'honneur de vous informer, non sans grande satisfaction, que nous venons de rentrer en Algérie, après avoir terminé, sans accident aucun, l'exploration de 200 lieues de côte formant le golfe des *deux Syrtes*.

Plusieurs circonstances particulières contribuaient à rendre ce travail assez difficile. Ces côtes, fort basses, sont composées de dunes de sable, toujours semblables, qui présentent rarement des points observables à plus de 2 ou 3 lieues de distance; elles sont bordées de bancs de sable et d'écueils inconnus, qui en rendent les abords dangereux et obligent à une grande prudence. Enfin, les habitants, surtout dans la grande Syrte, sont de véritables sauvages, qui n'ont jamais vu, sur leur côte sans abris, d'autres navires européens que ceux qui viennent y périr, corps et biens, pendant les tempêtes de l'hiver.

Leur haine de l'étranger était augmentée encore aujourd'hui par les bruits vagues de la guerre sainte qui circulaient au milieu d'eux, et rendaient l'occasion peu favorable pour débarquer sur ces côtes. Aussi ai-je été obligé d'agir toujours avec une extrême prudence, en ne descendant à terre que quand il y avait nécessité absolue de déterminer des positions par des observations astronomiques exactes; ce qui ne m'a pas empêché d'être un jour subitement enveloppé par une bande de deux cents de ces fanatiques qui, armés jusqu'aux dents, voulaient m'emmener prisonnier dans l'intérieur du pays, avec les deux timonniers qui m'assistaient dans le maniement de mon théodolite : je fus obligé de parlementer pendant près d'une heure pour obtenir de pouvoir me rembarquer. Tout cela explique la détestable réputation des deux Syrtes, parmi les navigateurs de tous les temps; cela explique aussi pourquoi elles n'avaient pas encore été levées.

Les hydrographes anglais, qui ont levé une grande partie du bassin de la Méditerranée, avaient arrêté leurs travaux à *Sfax*, dernière ville de la Tunisie, pour les reprendre à *Benghazi* sur la frontière égyptienne, laissant ainsi la lacune de 200 lieues que nous venons de combler.

— Itinéraire du double voyage exécuté par M. Nordenskiöld entre la Norvége et la Sibérie, en 1876, sur « l'Eymer. » Note de M. Daubrée.

— Sur le rapport des deux chaleurs spécifiques d'un gaz; par M. Ch. Simon.

— Sur la présence et l'origine du Phylloxera à Orléans; par M. Mouillefert.

— Remarques au sujet d'une Note récente de M. Lichtenstein, sur la reproduction des Phylloxeras; par M. Balbiani.

— Étude d'analyses comparatives sur diverses variétés de cépages américains, résistants et non résistants; par M. Boutin aîné, délégué de l'Académie. — L'auteur s'est convaincu, par de nombreuses analyses de cépages américains résistant aux attaques du Phylloxera, que c'est à un principe résinoïde résidant surtout dans les racines qu'ils doivent leur immunité.

Je crois fermement, dit-il, avoir découvert, par l'analyse immédiate, le principe réel qui produit la résistance de plusieurs cépages américains, tels que le Clinton, l'Herbemont, le Cunningham, le Taylor, etc., appartenant aux genres *æstivalis* et *cordifolia;* mais il est essentiel que ce principe se trouve dans la constitution de leurs racines à une dose déterminée, qui ne peut pas descendre au-dessous de 8 pour 100 dans la racine entière, de 14 à 15 dans l'écorce seule.

Si, partant de ce fait, on observe attentivement son action physiologique et organique, on voit que la piqûre faite par l'insecte, tout en formant pourtant des nodosités sur la racine, est cicatrisée par l'exsudation du produit résineux, ce qui empêche l'écoulement ou la perte des sucs séveux et nutritifs de la plante, cicatrisation qui n'a pas lieu sur les racines des cépages non résistants, l'exsudation du principe résineux n'étant pas assez abondante pour produire cet effet salutaire et indispensable à l'existence de la plante.

Sur les cépages non résistants, on voit les sucs séveux s'écouler par les blessures faites sur les racines par le Phylloxera, et l'on ne tarde pas à constater la carie ou pourriture des racines préalablement couvertes de nodosités, et, par suite, la destruction complète du cep;

tandis que, sur les racines des cépages américains résistants, on voit se former des nodosités sans perte ni écoulement des sucs séveux, et, après un certain temps, ces mêmes nodosités disparaissant, on peut observer un phénomène physiologique fort curieux, à savoir : qu'il part, du centre de la place où était la nodosité, une radicelle qui vient, on peut dire, témoigner de la vigueur végétative des racines et de toute la plante.

Au moment où le raisin arrive à maturité, on remarque, à la surface de la pellicule, un velouté appréciable à la vue, principalement sur le raisin rouge et sur lequel l'eau coule sans mouiller la graine, mais qui au moindre frottement disparaît, laissant alors la pellicule luisante et se mouillant facilement à la pluie.

C'est de la myricine, dont la proportion est égale à $^1/_{2000}$ du poids du grain de raisin.

— Sur la vitesse de propagation des ondes, par M. Laroche.

— Sur l'action ciselante produite sur différents métaux par les acides. Note de MM. Trève et Durassier, présentée par M. Berthelot.

— Combinaison de chloral et de chlorure acétique. Note de MM. J. Curie et A. Millet, présentée par M. Berthelot.

— Sur un sulfo-antimoniure de plomb trouvé à Arnsberg (Westphalie). Par M. F. Pisani.

J'ai reçu, il y a quelque temps, plusieurs échantillons d'un minéral venant de la mine d'Arnsberg, en Wetsphalie, qui, par son aspect particulier et sa densité assez grande, m'a semblé mériter un examen particulier. Ce minéral s'y trouve accidentellement, à côté du sulfure d'antimoine qui est le minerai principal exploité dans cette mine. Il se présente en masses d'un gris d'acier, d'une structure cariée et dont les cavités sont remplies de petits cristaux tantôt brillants et tantôt ternes. Le reste de la masse est en général homogène, sauf quelques cristaux de blende brune qui s'y trouvent parsemés d'une manière irrégulière. Sur quelques morceaux on observe bien une structure un peu bacillaire; mais, en général, les parties non cristallines sont grenues, compactes.

Voici la moyenne des trois analyses :

		Soufre.	Rapports.
Soufre	19.90	0.0	00
Antimoine	31.20	12.30	12
Plomb	47.86	7.34	7
Zinc	0.60	0.0	0
	99.56	19.64	

Ces nombres conduisent à la formule $\overset{I}{Pb^7}\ \overset{III}{Sb^4}$. L'analyse de la masse a donné, déduction faite de 7 pour 100 de blende : plomb = 48.1. Si l'on compare les nombres de cette analyse à ceux des sulfures d'antimoine et de plomb formant des espèces distinctes, comme la zinkénite, la jamesonite, la plagionite, la boulangérite, la ménéghinite et la géokronite, on voit que la seule espèce dont elle se rapproche est la jamesonite.

— Observations sur l'origine des roches éruptives, vitreuses et cristallines; par A.-M. Lévy.

— De l'influence comparée des bois feuillus et des bois résineux sur la température et sur l'état ozonométrique de l'air. Conséquences au point de vue du climat; par M. L. Fautrat.

— M. Dumas présente un ouvrage posthume de M. Buignet : *Manipulations de physique.* — Enlevé prématurément à la science, M. Buignet, professeur à l'École supérieure de pharmacie de Paris, laissait son ouvrage entre des mains pieuses qui en ont assuré la publication. Le traité de M. Buignet servira de guide à toutes les écoles où l'on voudra donner, comme complément des manipulations de chimie si populaires, de véritables et sérieuses manipulations de physique. L'École de pharmacie et son regretté professeur auront eu le privilége d'ouvrir cette nouvelle voie à l'enseignement; on est sûr d'être l'interprète des sentiments de cette École et de son ancien directeur, M. Bussy, en mettant en évidence les titres de M. Bugnet à la reconnaissance de la Science.

LES PLANÈTES INTRAMERCURIELLES

L'existence de masses planétaires entre Mercure et le Soleil résulte de la théorie de Mercure que l'on doit à M. Le Verrier; elle expliquerait en effet le mouvement séculaire du périhélie qui se déduit des observations. Soutenue par une autorité comme celle de M. Le Verrier, une pareille hypothèse a nécessairement un haut degré de probabilité, et il faut souhaiter que l'observation vienne la confirmer d'une manière définitive. Elle sera confirmée quand *plusieurs astronomes* auront été *simultanément* témoins de passages accomplis au devant du soleil par des corps ayant l'aspect de petites taches noires et rondes.

Déjà une observation de ce genre a été faite le 26 mars 1859 par M. Lescarbault, à Orgères (Eure-et-Loir). M. Lescarbault ne l'a publiée que neuf mois plus tard, après avoir lu dans les *Comptes-rendus* de l'Académie des sciences la lettre de M. Le Verrier, où se trouve énoncée l'hypothèse de l'essaim de corpuscules intramercuriel. Le médecin d'Orgères affirme avoir vu « un point noir d'un périmètre circulaire bien arrêté » traverser le disque solaire en 1 heure 17 minutes. L'instant de l'entrée a été déterminé par extrapolation, la sortie a été observée directement, à 5 heures 22 minutes 44 secondes du soir. Malheureurement cette observation n'a pas été corroborée par des témoignages indépendants, dont il faut regretter l'absence, ce qui ne veut pas dire que l'on songe le moins du monde à mettre en doute la bonne foi de M. Lescarbault.

Après la publication tardive de l'observation d'Orgères, on se mit à chercher dans les recueils astronomiques tout ce qui pouvait de près ou de loin se rapporter à des passages de planètes intramercurielles sur le soleil. La liste la plus complète d'observations anciennes de ce genre est celle qui a été réunie par M. C. Haase, de Hanovre, et qui se trouve imprimée dans le *Zeitschrift* de M. Peters (année 1864). M. Haase rapporte les observations avec tous les détails qu'il lui a été possible de se procurer; son travail, qui a été tiré à part, forme une brochure de 168 pages in-8°. Il s'y occupe aussi incidemment du satellite hypothétique de Vénus, que Scheuten, Saint-Neots et d'autres prétendent avoir vu passer sur le soleil en même temps que cette planète, en 1761.

Écartons d'abord le prétendu passage de Mercure qui aurait eu lieu, d'après Lycosthène, le 17 mars 778, et d'après d'autres en 807 ou en 808; Kepler, qui le mentionne, a fait lui-même le 28 mai 1607 une observation analogue, sur laquelle il est revenu plus tard pour déclarer qu'il n'avait vu qu'une tache solaire.

Écartons aussi les observations si souvent citées de Messier (17 juin 1777) et de Capocci (11 mai 1845), qui ont vu des quantités prodigieuses de globules noirs passer rapidement devant le soleil. Il s'agissait là évidemment de quelque phénomène terrestre, peut-être d'une grêle éloignée? M. J. Schmidt, aujourd'hui directeur de l'observatoire d'Athènes, a constaté, lui aussi, par trois fois (11 octobre 1847, 14 octobre 1849, 28 février 1850), le passage rapide de petits corps opaques; mais la vitesse même de ces phénomènes prouve qu'ils appartenaient à notre atmosphère.

Enfin M. Haase a vu lui-même plus d'une fois, au commencement de juin et au commencement d'octobre, passer des globules noirs sur le soleil dans toutes les directions; il en a vu passer aussi sur la lune.

Écartons encore les observations faites à l'œil nu, où il s'agit du passage de corps noirs sur le disque du soleil qui vient de se lever ou qui va se coucher :

Lichtenberg et Pöllnitz — 19 novembre 1762.

Hoffmann — au mois de mai 1764.

Ritter et J. Schmidt — 11 juin 1855.

Laissons de côté aussi l'observation de Pons (23 décembre 1823), qui parle d'un « petit nuage » passant sur le disque du soleil. Il reste alors un certain nombre d'observations où il est question, soit du passage d'un point noir sur le soleil, soit d'une petite tache noire qu'on n'a pas retrouvée quelque temps après. Nous les grouperons par mois.

Janvier.

18 janvier 1798. — Dangos, à Tarbes. Passage d'une tache noire et ronde.

17 janvier 1800. — Flaugergues. Disparition de deux petites taches.

6 janvier 1818. — Capel Lofft, Acton et Crickmore, à Ipswich. Déplacement et disparition d'une petite tache ronde.

Février.

13 février 1762. — Staudacher. Disparition d'une petite tache ronde d'apparence planétaire.

26 février 1800. — Flaugergues. Disparition d'une petite tache ronde.

27 février 1802. — Fritsch, à Quedlinbourg. Déplacement et disparition d'une petite tache.

12 février 1820. — Le chanoine Stark, à Augsbourg, et l'abbé Steinheibel, à Engesfeld, près Vienne. Stark a constaté la disparition d'une petite tache; Steinheibel a vu un passage qui a duré 5 heures. Mais l'un et l'autre disent que la petite tache était de couleur *orange* (1).

16 février 1837. — Pastorff. Passage accompli en 30 minutes.

Mars.

29 mars 1701. — Cassini et Maraldi, à Montpellier. Disparition de plusieurs taches.

Mars ou avril 1784. — Dangos. Disparition d'une petite tache.

25 mars 1799. — Fritsch. Disparition d'une tache.

29 mars 1800. — Fritsch. Déplacement rapide d'une petite tache.

12 mars 1849. — Sidebotham. Déplacement d'une petite tache.

26 mars 1859. — Lescarbault, à Orgères. Passage d'un point noir, qui a duré 1 heure 17 minutes.

20 mars 1862. — Lummis, à Manchester. Déplacement rapide d'une petite tache noire et circulaire.

Avril.

17 avril 1798. — Fritsch. Disparition d'une tache.

4 avril 1876. — Weber, à Peckeloh. — Disparition d'une petite tache ronde.

Mai.

5 mai 1832. — Schenck, à Neisse. Satellite de Mercure, vu pendant le passage de cette planète.

8 mai 1865. — Coumbary, à Constantinople. Passage d'un point noir.

Juin.

4 juin 1706. — Cassini. Disparition d'une petite tache.

6 juin 1761. — Scheuten à Créfeld, Saint-Neost en Angleterre, et d'autres. Satellite de Vénus, vu sur le soleil en même temps que la planète pendant le passage de cette dernière.

5 juin 1799. — Fritsch. Disparition d'une tache.

26 juin 1819. — Stark. Disparition d'une petite tache, observée à 7 heures 15 minutes du matin, disparue à midi.

27 juin 1819. — Lindener. Pas de taches le 26, de 5 heures à 7 heures du matin. Le 27, tache observée le matin, qui n'y était plus le soir.

Juillet.

2 juillet 1798. — Flaugergues. Disparition de deux petites taches.

24 et 25 juillet 1823. — Pastorff. Tache singulière.

31 juillet 1826. — Stark. Disparition d'une tache.

Juillet 1847. — Scott, à Londres, et Wray, à Whitby. Déplacement d'une tache.

---

(1) Steinheibel se trouvait à la campagne, ce qui l'a empêché de faire une observation très-précise. Il a remarqué la tache orangée pour la première fois à 10 h. 45 m. (*Wiener Zeitung* du 27 avril 1820).

Août.

3 août 1705. — Cassini. Disparition de deux taches.

11 août 1862. — Spœrer, à Anclam. Disparition d'une petite tache ronde.

30 août 1853. — Jænnicke. Déplacement et disparition d'une petite tache (disparition aussi constatée par M. Spœrer).

Septembre.

12 septembre 1857. — Ohrt, à Wandsbeck. Disparition d'une petite tache ronde.

Octobre.

24 octobre 1799. — Fritsch. Disparition d'une tache.

10 octobre 1802. — Fritsch. Déplacement rapide d'une petite tache.

9 octobre 1819. — Stark. Disparition d'une petite tache ronde et très-noire.

23 octobre 1822. — Pastorff. Tache singulière.

23 octobre 1823. — Biéla. Disparition d'une petite tache.

18 octobre 1836. — Pastorff. Passage en 52 minutes.

2 octobre 1839. — De Cuppis, à Rome. Passage d'un point noir, accompli en 6 heures.

Novembre.

1er novembre 1836. — Pastorff. Passage en 54 minutes.

Décembre.

31 décembre 1862. — Petite étoile vue au-dessous du soleil pendant l'éclipse totale, à Guapo.

Année 1834. — Six passages observés par Pastorff, à Buchholz.

Que de très-petites taches puissent naître et disparaître dans l'espace de quelques jours, parfois en quelques heures et pour ainsi dire sous les yeux de l'observateur, c'est là un fait attesté par beaucoup d'astronomes. Dangos dit qu'on en trouve plus d'un exemple dans les *Mémoires de l'Académie*; le pasteur Fritsch, qui a régulièrement observé le soleil pendant une série d'années, l'affirme également. Nous avons cité plus haut sept cas de ce genre notés par lui, trois cas notés par Flaugergues, trois qui ont été notés par Cassini, d'autres qui ont été constatés par Stark, etc. M. Carl, astronome de l'observatoire de Munich, a également noté en 1862 sept cas de taches solaires qui ont paru et disparu dans l'espace d'un jour.

L'observation de M. Weber, — observateur très-sérieux, quoi qu'on ait dit à ce sujet, — rentre dans la même catégorie. M. Weber s'est contenté de noter l'existence d'une petite tache isolée, dont il a déterminé la position à quatre heures et demie du soir; les nuages l'ont empêché de la revoir le même jour. M. R. Wolf et M. Schmidt n'ont pas vu de taches sur le soleil le matin du même jour, ni le lendemain; mais M. Ventosa, astronome de l'observatoire de Madrid, a remarqué une petite tache ronde dans la matinée du 4 avril; il en a mesuré la position, et cette position s'accorde exactement avec celle que M. Weber assigne à la tache qu'il a vue dans l'après-midi. D'après M. Airy, cette tache existe aussi sur une photographie du soleil, prise le matin du même jour à Greenwich, où ce genre d'observation se fait régulièrement. Il s'ensuit qu'il s'agit bien ici d'une petite tache qui est restée au moins cinq heures à la même place, et qui n'a pas tardé à se dissoudre. Il est assez probable que la plupart des « disparitions » notées plus haut ont été des phénomènes de la même nature.

Restent les taches dont on a constaté le déplacement, et les passages proprement dits, c'est-à-dire les points noirs qui ont traversé le disque solaire et l'ont quitté sous les yeux de l'observateur. Pour ce qui est des taches qui ont seulement paru se mouvoir plus ou moins vite, mais dont on n'a point constaté la *sortie*, M. Janssen a déjà fait remarquer que ces déplacements, notés par des observateurs inexpérimentés, pourraient bien s'expliquer par une illusion facile à comprendre : le mouvement diurne, en inclinant de plus en plus le diamètre primitivement vertical du soleil, produit un déplacement apparent des taches par rapport au sommet du disque solaire.

M. Janssen insiste donc sur ce fait, que ni la rondeur d'une tache, ni son déplacement

apparent, constaté pendant un certain temps, n'est un critérium suffisant pour décider que l'observation se rapporte à une planète. Comme nous l'avons déjà dit, la disparition rapide d'une petite tache n'est pas davantage une preuve qu'il s'agit d'une planète. « J'ai pu constater par nos séries photographiques, dit M. Janssen, que, quand le soleil est à l'époque d'un minimum, les taches ont une surprenante tendance à se dissoudre. L'année 1876 en présente plusieurs exemples remarquables. »

Ces incertitudes qui s'attachent aux observations faites par des personnes peu expérimentées font désirer que l'application de la photographie à l'étude de la surface solaire se généralise dans les observatoires. Mais en attendant il faut recommander aux astronomes amateurs qui explorent le soleil les caractères suivants qui pourraient faire connaître un passage planétaire. D'abord les granulations de la surface solaire se modifient aux environs des taches véritables, et ces dernières sont presque toujours entourées de facules. Une planète au contraire n'offrirait pas ces caractères, et dans sa marche elle *éclipserait* successivement les granulations sur lesquelles elle passerait : ce phénomène serait le plus décisif de ceux qu'on pourrait invoquer. — Mais ce qu'il importe avant tout, c'est d'organiser d'une manière régulière l'étude photographique du soleil, comme le fait M. Janssen en ce moment.

Les observations les plus importantes sont celles qui se rapportent à de véritables passages. Le conseiller intime Pastorff s'est vanté d'avoir observé à six reprises, dans le courant de l'année 1834, puis encore deux fois en 1836 et une fois en 1837, le passage assez rapide de deux points noirs qui traversaient ensemble le disque solaire; mais il faut dire que, de son vivant déjà, les astronomes accordaient peu de confiance à ses assertions. Dangos a été également attaqué à propos d'observations qu'il avait publiées sur une comète. Il ne reste donc, de toutes ces observations diverses, qu'un très petit nombre qui méritent d'être prises en considération : ce sont, en dehors de l'observation de M. Lescarbault, trois du pasteur Fritsch (29 mars 1800, 27 février 1802, 10 octobre 1802); deux du chanoine Stark (12 février 1820, 9 octobre 1819); celles de De Cuppis (2 octobre 1839); Lummis (20 mars 1862), Sidebotham (12 mars 1849), etc.

On peut essayer de trouver des diviseurs communs pour les intervalles qui séparent ces observations : ces diviseurs représenteront le temps de révolution (synodique) de la planète supposée; malheureusement de pareilles combinaisons laissent une grande marge à l'arbitraire, quand il s'agit d'intervalles de dix ou vingt ans, et d'un temps de révolution qui ne saurait être que de quelques semaines (peut-être d'une trentaine de jours). M. Wolf, M. Haase et d'autres avaient déjà essayé de combiner quelques-unes des observations anciennes avec celle de M. Lescarbault, dans l'espoir de pouvoir prédire, à l'aide du temps de révolution, des passages futurs de la planète ou des planètes dont l'existence est soupçonnée entre Mercure et le soleil. Peut-être M. Le Verrier sera-t-il plus heureux, peut-être le génie du géomètre compensera-t-il l'insuffisance des données sur lesquelles peuvent se fonder les calculs.

Dans la note qui a été insérée au *Compte-rendu* du 2 octobre dernier, M. Le Verrier retient les dix observations suivantes :

I. Lofft (6 janvier 1818), Steinheibel (12 février 1820).
III. Coumbary (8 mai 1865), Scheuten (6 juin 1761), Scott (juin 1847).

II. Sidebotham (12 mars 1849), Lescarbault (26 mars 1859), Lummis (20 mars 1862).
IV. Fritsch (10 octobre 1802), Decuppis (2 octobre 1839).

Les groupes I et III (février et juin) appartiendraient à un autre corps que celui auquel se rapportent les groupes II et IV (mars et octobre), car un corps qui passe par ses nœuds en mars et octobre ne peut être vu en juin, à moins qu'il ne se meuve dans une orbite très-peu inclinée; mais alors on aurait dû le voir très-souvent.

En calculant les longitudes héliocentriques de la planète supposée pour les cinq dates réunies dans les groupes II et IV, M. Le Verrier trouve qu'elles sont représentées, avec des écarts de moins d'un demi-jour, par la formule suivante :

$$v = 121°.49 - 0°.52 \cos v + 10°.9017834\, j,$$

où j est le nombre de jours comptés à partir de 1750,0. On en déduit une révolution sidérale de 33,022 jours et une révolution synodique de 36,304 jours.

Il est à noter que l'observation du 9 octobre 1819 (Stark) répond à ce temps de révolution tout aussi bien que les deux observations (Fritsch et Decuppis) que M. Le Verrier a employées à former le groupe IV. On peut donc dire que sa formule représente exactement *six* observations.

Dans la séance de l'Académie du 16 octobre, M. Le Verrier a donné une autre formule, ou plutôt quatre formules nouvelles, qui toutes représentent les mêmes observations, avec des temps de révolution de 33, de 28, de 24, de 40 jours. Il s'en sert pour calculer les passages futurs. Ces passages sont régis par une période d'environ 17 ans, pendant laquelle on peut d'abord voir des passages 9 ou 10 ans de suite, après quoi on n'en voit plus pendant 7 ans, parce que les conjonctions avec le soleil ont lieu à une trop grande distance des nœuds. Ainsi, après l'observation de Lummis, en 1862, il n'y a plus eu de passage pendant sept ans, de 1863 à 1869; au contraire, on aurait pu en observer depuis 1869 jusqu'à 1876. Cette année le passage de printemps a dû arriver le 24 mars. En 1877, une conjonction arrive le 22 mars, à une distance de 11 degrés du nœud ascendant. « Si l'on admettait cette distance comme certaine, aussi bien que l'inclinaison de 12 degrés, dit M. Le Verrier, il n'y aurait pas de passage, mais il s'en faudrait de fort peu; il suffirait, pour qu'il y en eût un, de diminuer un peu l'inclinaison, de changer un peu la longitude du nœud... Les astronomes voudront sans doute être très-attentifs à l'observation du phénomène, car il n'y aura ensuite aucun passage de printemps à attendre avant l'année 1885. » Quant aux passages d'automne, celui de 1876 (21 septembre) était fort douteux, car il devait se présenter à 12 degrés du nœud; en 1877, il n'y en aura pas, et il ne faudra pas en attendre avant 1881.

Jusque là, il ne restera d'autre ressource que la recherche directe en dehors du soleil, que M. Janssen se propose d'entreprendre avec les instruments dont il dispose. Pour aider à cette recherche, M. Le Verrier donne une éphéméride quadruple de la planète hypothétique, fondée sur quatre orbites provisoires. Espérons que tant d'efforts ne seront pas perdus! R. R.

QUESTION DES HOUILLES

Mission de M. de Ruolz en France et en Angleterre (1).

Il y a dix ans, M. le comte de Ruolz-Montchal, inspecteur général des chemins de fer et membre du comité consultatif, fut chargé par M. Béhic (qui réunissait alors le portefeuille de l'agriculture et du commerce à celui des travaux publics) d'étudier en France et en Angleterre la question des houilles au point de vue économique. Il s'agissait de savoir pourquoi nos mines étaient impuissantes à soutenir, tant sur notre littoral qu'à l'étranger, la concurrence des charbons anglais, pourquoi elles étaient incapables de fournir à notre marine marchande le fret de sortie dont l'absence la fait languir; y avait-il lieu d'espérer que, par des mesures appropriées, ce fâcheux état de choses pourrait être changé?

M. de Ruolz se mit immédiatement en campagne : pendant trois années, il visita les principaux centres houillers de la France et de l'Angleterre, ainsi que tous les ports maritimes de l'Océan et de la Méditerranée, recueillant partout des matériaux précieux qu'il soumit à une discussion approfondie. Les résultats de cette laborieuse enquête étaient prêts pour l'impression dès 1869. La guerre et d'autres causes ont retardé cette publication, qui n'a pu être commencée qu'en 1872, et n'a été terminée qu'en 1875; mais le retard a profité à l'ensemble de l'œuvre, qu'il a permis d'enrichir d'une foule de faits nouveaux.

Le rapport de M. de Ruolz remplit trois gros volumes in-4°, dont le dernier est un atlas de statistique. Le premier volume traite à fond la question de l'exportation des houilles françaises et celle de la concurrence qu'elles pourraient faire aux charbons anglais sur les

(1) 3 vol. in-4°, avec cartes. — Paris, 1872-1875. — Imprimerie nationale.

marchés français. Le second volume est consacré à la description des bassins houillers de l'Angleterre et de la France, et en général à l'étude de la situation relative des deux pays en ce qui concerne la production et l'exportation de la houille, les voies de communication (chemins de fer et canaux), la marine marchande, etc. Le commerce du charbon touche en effet à tant d'intérêts divers que M. de Ruolz s'est vu amené peu à peu à élargir considérablement son cadre, pour y faire entrer une foule de questions qui intéressent à un haut degré la prospérité du pays. Il les a traitées avec une si incontestable compétence que personne ne songera à s'en plaindre : au contraire, les économistes liront avec un vif intérêt les développements dans lesquels il entre au sujet des tarifs de chemins de fer, des douanes et de l'octroi, des transformations de la marine marchande, etc. De belles cartes coloriées des principaux bassins houillers de l'Angleterre et des ports de Marseille, de Cette, de Dunkerque, etc., accompagnent cet ouvrage, splendidement imprimé à l'Imprimerie nationale. Nous allons essayer d'en résumer brièvement les conclusions.

Pour nous faire une idée du rôle que la France est appelée à jouer parmi les pays producteurs du charbon, il est indispensable de citer quelques chiffres. La production houillère du globe entier approchera bientôt de 300 millions de tonnes (300 milliards de kilogrammes) par an; en 1874, elle était déjà d'environ 270 millions de tonnes, qui se distribuent comme il suit :

Grande-Bretagne.....	127 millions.	France.....	17 millions.
États-Unis.....	46 —	Belgique.....	15 —
Allemagne.....	46 —	Russie.....	1 —
Autriche.....	11 —	Autres pays.....	6 —

La France, dont la production avait été d'abord inférieure à celle de la Belgique, marchait depuis quinze ans de front avec sa voisine; ce n'est que dans ces derniers temps qu'elle a commencé à la dépasser.

Mais les choses prennent un autre aspect lorsque nous comparons les chiffres de l'exportation, de l'importation et de la consommation houillère des divers pays. Il se trouve alors que la Belgique ne consomme que les deux tiers du charbon qu'elle extrait chaque année de ses mines, et qu'elle exporte le reste, qu'elle vend principalement à la France. Au contraire, la France ne produit que les deux tiers de sa consommation, et se voit obligée de demander à l'étranger chaque année environ 7 millions de tonnes de charbon pour satisfaire aux besoins de son industrie. Enfin, l'Angleterre, dont la production est depuis longtemps à peu près 8 fois plus considérable que la nôtre, exporte assez régulièrement un dixième de cette production (aujourd'hui de 12 à 14 millions de tonnes), que ses navires transportent jusque chez les peuples les plus lointains. Le tableau suivant fera mieux ressortir cette situation pour les principaux pays producteurs.

PRODUCTION ET CONSOMMATION DU CHARBON EN 1872

	Angleterre.	États-Unis.	Allemagne.	France.	Belgique.
	—	—	—	—	—
Production.....	125.5	42.8	42.3	15.7	15.6
Consommation.....	112.1	42.9	42.1	22.3	10.4
Exportation.....	13.4	0.4	3.7	0.8	5.4
Importation.....	0.0	0.5	3.5	7.4	0.2

(Tous les chiffres sont donnés en millions de tonnes métriques, et ils comprennent les lignites, qui en Allemagne et en Autriche forment une partie considérable de la production totale).

Le fait le plus important qui ressort de cette comparaison, c'est que la France seule use beaucoup plus de charbon qu'elle n'en produit. L'étranger reste toujours maître du tiers de notre consommation, et c'est là une proportion qui ne laisse pas d'être inquiétante lorsqu'on songe que, par une cause ou une autre, les arrivages pourraient se trouver brusquement suspendus : ce serait le chômage de notre industrie. Heureusement la majeure partie de cette importation de 7 millions de tonnes nous est fournie par la Belgique (4 millions $^1/_2$ en 1872),

et il est à croire que cette voisine complaisante ne sera jamais dans le cas de nous fermer ses mines. L'Angleterre nous apporte environ 2 millions de tonnes, l'Allemagne $^1/_2$ million seulement; ces 2 millions $^1/_2$ dépassent à peine un dixième de notre consommation annuelle; mais il suffirait qu'il nous manquât subitement 1 million de tonnes pour qu'il en résultât une crise des plus fâcheuses, car c'est avec raison qu'on a nommé le charbon *le pain quotidien de l'industrie*. Comment parer à cette éventualité? C'est la première question que M. de Ruolz a tenté de résoudre, et nous dirons tout à l'heure où est le remède.

La seconde question qui s'impose lorsqu'on réfléchit à la situation relative des divers pays producteurs, c'est celle de l'exportation des houilles. C'est avec raison que l'Angleterre a toujours considéré sa flotte charbonnière comme le point de départ de sa puissance maritime, comme la pépinière de ses matelots. En outre, l'exportation de la houille a une influence capitale sur le développement du commerce extérieur en ce qu'elle permet d'abaisser le prix des frets.

En effet, le charbon n'est pas seulement par lui-même un objet d'échange rémunérateur (en 1864, l'exportation houillère de la Grande-Bretagne représentait déjà un profit de 250 millions de francs, dont 100 millions pour les propriétaires des mines et 150 millions pour les armateurs); il est surtout précieux comme *fret de sortie*. « Le fret ordinaire, dit M. de Ruolz, représente une part des bénéfices à réaliser sur l'ensemble de l'opération commerciale (aller et retour), tandis que le fret de sortie est essentiellement réduit et différentiel, sa base par lieue marine diminuant à mesure que le parcours s'allonge; il a pour but de compenser l'improductivité du voyage d'aller, de mettre le navire à même de se contenter, au retour, d'un bénéfice moins élevé et de lui permettre ainsi de lutter, dans les ports lointains, contre les marines étrangères. » Le fret de sortie constitue donc, au départ, soit un chargement total plus ou moins lucratif, soit un chargement partiel de marchandises lourdes facilitant la composition des cargaisons et l'exportation simultanée de marchandises légères à un taux modéré. Enfin, dans les conditions les moins favorables, c'est un *lest productif* au lieu d'un lest onéreux qui coûte de l'argent et fait perdre du temps.

Le lest ordinaire, en effet, coûte de 1 à 4 francs la tonne, sans compter qu'il faut payer le délestage à l'arrivée. La houille coûte plus cher, mais on la revend, et en définitive l'opération se résume par un bénéfice. Le navire anglais, lesté de charbon, peut transporter à bas prix les produits fabriqués destinés à l'exportation; voilà pourquoi les frets sont si bas en Angleterre. Ensuite, il peut encore abaisser le fret de retour, qui se trouve à moitié payé par le fret d'aller. En revenant de Bombay ou de Calcutta, le navire anglais peut par exemple se contenter d'un fret de 60 ou 70 francs par tonne, parce que, grâce au charbon, il a déjà encaissé 40 ou 50 francs en arrivant, tandis qu'un navire parti sur lest est forcé, pour couvrir ses dépenses, d'élever le fret à 100 ou 110 francs, et a beaucoup de mal à compléter sa cargaison. La houille ouvre ainsi à l'industrie anglaise l'accès des marchés étrangers, et lui tient lieu d'une prime d'exportation.

Pour se faire une idée de l'influence qu'elle exerce sur le mouvement maritime, il suffit de considérer que les 13 millions de tonnes de houille que l'Angleterre exporte maintenant chaque année, et les 10 millions de tonnes qui sont confiés au cabotage donnent un total de 23 millions de tonnes qui sont embarqués annuellement dans les ports anglais, et qui ont fourni, à la moyenne de 400 tonneaux par navire, le fret de sortie à près de 60,000 navires, dont un quart seulement appartient aux pavillons étrangers. La France, elle, n'exporte encore qu'environ 7 ou 800,000 tonnes par an; et sur cette quantité, la moitié seulement est expédiée par mer. En 1872, nos ports n'ont expédié sur l'étranger que 366,000 tonnes, et en y ajoutant 106,000 tonnes confiées au cabotage, on arrive à un total de 472,000 tonnes pour les charbons embarqués dans les ports français. Comme le tonnage des navires français est relativement faible, nous ne supposerons qu'un chargement moyen de 250 tonneaux, et même à cette faible moyenne, notre exportation (y compris le cabotage) n'aurait fourni le fret qu'à 2,000 navires! Même dans l'importation des charbons anglais, notre pavillon ne figure que pour un quart, et en 1872, sur 4,000 navires français qui revenaient d'Angleterre, 3,500 étaient repartis sur lest. La cause de cette abstention fâcheuse doit être cherchée principalement dans la faible dimension de nos navires, qui nécessite un personnel trop nombreux et des

frais généraux trop élevés. N'y a-t-il pas là une situation d'où il faut chercher à sortir à tout prix?

M. de Ruolz répond : oui, il faut absolument développer notre exportation houillère, qui est appelée à rendre à la marine marchande aussi bien qu'au commerce extérieur de la France des services analogues à ceux que l'exportation de ses charbons rend manifestement à l'Angleterre. C'est là en même temps la solution de la première question, concernant le danger dont nous menace une importation disproportionnée avec notre production. Pour obvier au danger qui peut résulter d'un brusque arrêt des arrivages, il suffit en effet d'avoir une exportation bien organisée, dont le stock, en se retournant vers l'intérieur, comblerait les vides qui se produiraient sur les marchés.

Il peut, à première vue, paraître étrange de vouloir pousser un pays dans la voie de l'exportation, lorsqu'il ne peut pas même suffire à sa propre consommation. Mais on oublie toujours que le prix du transport à l'intérieur entre pour une forte part dans le prix de vente de la tonne de houille, d'où il résulte que l'excédant de la production de nos bassins houillers du Midi par exemple ne saurait profiter à l'industrie des régions du Nord, qui préfèrent avec raison s'adresser à la Belgique ou à l'Angleterre. Même avec un tarif kilométrique de 3 centimes par tonne, que les chemins de fer n'accordent que par exception, un parcours de 100 kilomètres grève déjà le prix de la tonne de houille de 3 francs de frais de transport, qui représentent 25 pour 100 du prix de revient; un trajet de 300 ou 400 kilomètres en double déjà le prix. La conséquence, c'est que chaque bassin houiller a son rayon de vente naturel, au delà duquel ses produits sont arrêtés par la concurrence des autres bassins, et que le problème de l'importation et de l'exportation des houilles se réduit à une question de topographie qui doit être résolue pour chaque bassin en particulier. Les frais de transport établissent entre les divers centres houillers de la France des barrières qui les rendent jusqu'à un certain point indépendants les uns des autres; la région du Midi peut produire au delà de ses besoins et exporter sur l'étranger ce qu'elle a de trop, tandis que notre littoral de l'ouest et du nord-ouest manque de combustible et se voit obligé d'en demander à l'Angleterre, qui est un magasin de charbon établi à nos portes.

Il suffit d'un coup d'œil sur les cartes d'ensemble des bassins houillers pour se convaincre que les mines de charbon de la Grande-Bretagne peuvent suffire à la consommation intérieure, mais non celles de la France, qui sont trop disséminées et en général trop éloignées des centres industriels. En Angleterre, où les villes manufacturières se groupent autour des gisements houillers, l'industrie nationale consomme 110 millions de tonnes sur les 125 millions que l'on extrait chaque année des mines, et l'on peut exporter le surplus, tandis que l'importation est nulle. Pour nous, la situation n'est pas la même. Le nord de la France consomme beaucoup plus de charbon que ne peuvent lui en fournir les mines du bassin de Valenciennes, quoiqu'elles produisent déjà plus de 6 millions de tonnes par an, comme le montrent les chiffres suivants :

Bassins.	Production en 1873.
Valenciennes (Nord, Pas-de-Calais)	6,418,000 tonnes.
Loire (Loire, Rhône)	3,856,000 —
Alais (Ardèche, Gard)	1,689,000 —
Commentry (Allier)	1,102,000 —
Blanzy, Creuzot, Épinac (Saône-et-Loire)	997,000 —
Aubin (Aveyron)	687,000 —

Aussi la Belgique fournit-elle à notre industrie un contingent de 4 millions $^1/_2$, l'Allemagne $^1/_2$ million, l'Angleterre 2 millions de tonnes. Les charbons anglais pénètrent à l'intérieur de la France par les ports de la Manche et de l'Océan, et il sera toujours difficile de les y remplacer pour une foule de raisons : 1° le prix de revient du charbon est plus bas en Angleterre qu'en France (en 1865, avant la hausse des salaires, le prix moyen de revient d'une tonne de houille était, en Angleterre, de 7 fr. 30 c., et en France de 9 fr. 37 c.); 2° le fret d'Angleterre sur France est moins élevé que les frais de transport des bassins du centre de la France jusqu'aux villes du littoral; 3° la qualité des charbons anglais est supérieure à celle de nos

charbons ; 5 kilogrammes des premiers donnent en moyenne le même effet utile que 6 kilogrammes des derniers. C'est surtout pour le chauffage domestique, qui demande des sortes supérieures, que la concurrence est difficile.

Aussi, après avoir étudié la *pénétration* des houilles anglaises par les divers ports de notre littoral, M. de Ruolz arrive à cette conclusion, qu'il n'y a lieu de remplacer sur nos marchés par le combustible indigène qu'environ un dixième de l'importation anglaise (200,000 tonnes). Il serait peut-être possible de pousser plus loin la concurrence; mais il est très-douteux qu'il y ait pour nous un intérêt sérieux à le faire. « En effet, dit M. de Ruolz, dans une large partie de la zône océanienne, nos charbons ne pourraient lutter de prix avec ceux de l'Angleterre qu'au moyen d'une protection à outrance. Or, comme il faut avant tout à notre industrie de la houille à bon marché, quelle qu'en soit l'origine, il y a tout intérêt à favoriser l'entrée des houilles de la Grande-Bretagne sur la zône de notre littoral où la distance de nos bassins houillers rendrait, toutes conditions égales d'ailleurs, la lutte impossible. » L'excédant de la production servirait à développer l'exportation maritime, au grand profit de notre marine et de notre commerce extérieur.

Dans la zône méditerranéenne, l'importation des charbons anglais a déjà presque cessé, depuis que l'adoption des tarifs réduits par les chemins de fer a permis aux charbons du Gard, de l'Hérault et de la Loire, d'arriver sur le littoral avec des frais de transport assez peu élevés pour rendre la concurrence possible. Là, l'excédant éventuel de la production peut donc être tout entier consacré à l'exportation maritime. M. de Ruolz estime que notre exportation pourrait sans difficulté être élevée à 2 millions de tonnes (c'est-à-dire à un chiffre égal à celui de l'importation anglaise, qui se trouverait ainsi contrebalancée) en développant la production des bassins les plus rapprochés de la mer.

Les ports les mieux situés pour l'exportation sont Marseille et Cette, sur la Méditerranée, puis Dunkerque, sur l'Océan. Au lieu de 7,000 tonnes que Dunkerque exportait en 1867, ce port arriverait aisément à en exporter 200,000, que fourniraient les houillères du Nord et du Pas-de-Calais. C'est surtout au moyen des agglomérés que la lutte pourrait être tentée contre les charbons anglais, car l'agglomération fournit le moyen de constituer, par d'heureux mélanges, un combustible d'une qualité supérieure. Calais pourrait à son tour exporter 30,000 tonnes de charbons français, le Havre 80,000, Bordeaux 40,000, et ainsi de suite. En somme, les ports de l'Océan pourraient arriver, avec le temps, à une exportation de 500,000 tonnes. Mais les ports de la Méditerranée pourraient en exporter trois fois autant : Marseille pourrait arriver à 1 million de tonnes, et Cette, qui deviendrait le port auxiliaire, à 300,000 tonnes pour le moins. Marseille exporte déjà de 100,000 à 200,000 tonnes de charbons du Gard, de Graissesac, de la Loire, etc., surtout en briquettes. Par les mesures que M. de Ruolz indique, on serait certain d'augmenter cette exportation dans des proportions considérables.

Pour le démontrer, M. de Ruolz examine le détail des prix de revient du charbon dans les différents bassins houillers, le coût des transports par canaux ou chemins de fer, les modifications possibles des tarifs, les moyens de diminuer les frais de manutention et autres frais accessoires, enfin la limite inférieure à laquelle pourrait descendre le fret maritime. En somme, il prouve par des chiffres que l'exportation des charbons français pourrait atteindre 2 millions de tonnes par an, dont la moitié serait expédiée par le port de Marseille, et il n'est pas besoin d'insister sur les avantages que ce résultat aurait pour le développement de notre commerce et pour le relèvement de notre marine marchande, dont les souffrances sont bien connues. A la moyenne de 250 tonnes par navire, une exportation de 2 millions de tonnes de houilles françaises fournirait en effet le fret de sortie à 8,000 navires. « Aidés par cette exportation, dit M. de Ruolz, nos navires pourraient porter du charbon à Alexandrie, à Beyrouth, à Constantinople, à Odessa, à Trébizonde, et prendre en retour les cotons d'Égypte, les sésames et les laines de Syrie, les huiles de Turquie et les blés de Crimée, à un fret qui serait insuffisant pour la marine anglaise. » Il est vrai que, par suite du grand nombre des *steamers* disponibles, les frets pour la Méditerranée sont en ce moment très-bas en Angleterre, ce qui rend la lutte plus difficile; mais il ne faut pas oublier que, lorsqu'il s'agit d'un fret de sortie, on peut consentir à des conditions qui ne seraient pas acceptables pour le fret ordinaire.

La hausse énorme à la suite de laquelle, en 1872 et en 1873, le prix du charbon avait subitement doublé en Angleterre (celui du coke avait même triplé), tandis que dans nos bassins les prix n'avaient augmenté que de moitié, aurait été une bonne occasion pour entreprendre la lutte contre les charbons anglais sur les marchés de l'étranger; malheureusement notre production n'était pas encore au niveau nécessaire pour entamer cette lutte. Mais il faut nous hâter de forcer notre production pour la mettre à la hauteur de toutes les éventualités.

On voit qu'en France la production double à peu près tous les douze ou quatorze ans. Elle était en 1830 de 1,800,000 tonnes, en 1843 de 3,700,000, en 1855 de 7,453,000, en 1869 de 13,464,000 tonnes. En 1873, elle a dépassé 17 millions. Mais la consommation a suivi une marche parallèle : elle a été en 1873 de 23 ou 24 millions de tonnes. En Angleterre, la production ne double que tout au plus au bout de quinze ans : en 1873, elle a été de 127 millions de tonnes anglaises, et de 125 millions en 1874. Quant à la consommation, elle dépasse déjà en Angleterre 110 millions de tonnes, dont 35 millions sont absorbés par l'industrie du fer.

Cette rapide destruction des trésors souterrains de la Grande-Bretagne a fait craindre un moment l'épuisement prochain des houillères du Royaume-Uni. M. Armstromg avait sonné en 1863 la cloche d'alarme; la presse s'en émut, et en 1866 une Commission royale d'enquête fut chargé de faire des recherches sur la quantité probable de charbon contenue dans les bassins houillers de la Grande-Bretagne et sous les formations récentes non encore attaquées, ainsi que sur les progrès de la consommation, et sur les moyens de la rendre plus économique. Les résultats de l'enquête ont été publiés en 1871; ils remplissent trois volumes in-quarto, dont M. de Ruolz a donné un résumé substantiel. Ils prouvent que les craintes qu'on avait conçues étaient exagérées. La commission établit que la Grande-Bretagne peut encore extraire de ses mines 90 milliards de tonnes de charbon, situés à des profondeurs de moins de 1,200 mètres; au-dessous de cette profondeur, il y a encore dans les mêmes bassins 7 milliards de tonnes. Enfin les données de la géologie permettent d'affirmer que sous les formations récentes (permien, grès rouge, etc.), il existe encore une quantité égale de houille (56 milliards à moins de 1,200 mètres et 41 milliards au-dessous de 1,200 mètres). Cela fait en tout à peu près 200 milliards de tonnes de houille que recèle encore le sol du Royaume-Uni. D'après les calculs de M. Price Williams, il y a là de quoi alimenter la consommation de l'industrie anglaise pendant plus de quatre cents ans. Il est vrai que l'extraction deviendra de plus en plus difficile et que, longtemps avant d'avoir épuisé son dernier filon, l'Angleterre sera forcée d'importer du charbon. Mais les gisements carbonifères de l'Amérique du Nord et ceux de la Chine couvrent une surface d'un million de kilomètres carrés, quarante fois plus grande que celle des bassins anglais; nous ne sommes donc pas près d'avoir épuisé la richesse houillère de la terre.

L'ouvrage de M. de Ruolz sur la *Question des houilles*, dont nous avons tenté de donner en quelques pages une analyse succincte, est rempli de renseignements précieux et de considérations d'une très-grande portée; il faut souhaiter qu'il trouve beaucoup de lecteurs, et que les conseils de l'auteur soient suivis. M. de Ruolz pourra se dire qu'il a porté la lumière sur un sujet qui intéresse au plus haut degré la prospérité nationale.

RECHERCHE DE L'ALCOOL VINIQUE DANS LES MÉLANGES

ET NOTAMMENT EN PRÉSENCE DE L'ESPRIT DE BOIS

Par MM. Alf. Riche et Ch. Bardy.

Dans une précédente communication, nous avons fait connaître une méthode qui permet de déceler et même de doser dans une certaine mesure l'alcool méthylique en présence de l'alcool vinique.

Aujourd'hui, nous avons l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie une solution pratique du problème inverse, la recherche de l'alcool vinique dans un mélange et spéciale-

ment dans les produits très-impurs, à base d'alcool méthylique, désignés sous le nom de *méthylènes*.

La méthode repose sur les principes suivants. Les aldéhyes font passer au violet la couleur rouge de la fuchsine, c'est-à-dire des sels de rosaniline (M. Lauth).

D'après nos expériences, le méthylal, l'acétal possèdent la même propriété. Cette couleur résiste énergiquement à l'action de l'acide sulfureux qui décolore la fuchsine avec facilité.

Comme l'aldéhyde vinique se produit dans un grand nombre de circonstances, et que, au contraire, l'aldéhyde méthylique semble ne se former que dans des conditions toutes spéciales, nous avons pensé qu'on pourrait arriver à discerner la présence de l'alcool vinique dans l'alcool méthylique en produisant l'aldéhyde du premier au moyen d'agents d'oxydation, qui ne détermineraient pas la formation de l'aldéhyde méthylique.

La distillation de ces alcools avec le permanganate de potasse et l'acide sulfurique réalise cette condition; car le produit obtenu avec l'alcool ordinaire colore la fuchsine en violet, tandis que le liquide fourni par l'alcool méthylique reste sans se colorer. Cette différence constitue un moyen de distinguer les deux alcools lorsqu'ils sont en quantité notable, mais il manque de sensibilité, parce que l'alcool vinique, sans s'oxyder aussi énergiquement que l'alcool méthylique, qui donne naissance à un abondant dégagement d'acide carbonique, fournit cependant de notables quantités d'acide acétique; pour donner au procédé l'extrême sensibilité dont il est question plus loin, il est nécessaire d'agir à froid.

La question se complique encore lorsque l'alcool vinique est mélangé, non pas à l'alcool méthylique pur, mais aux méthylènes commerciaux, parce qu'ils contiennent de l'aldéhyde vinique, et d'autres produits mal déterminés qui, colorant la fuchsine en violet, doivent rentrer dans la classe des aldéhydes. Dès lors, il est nécessaire de détruire ces matières. Nous atteignons ce but par une distillation en présence de l'acide sulfurique, distillation qui retient aussi la glycérine et diverses substances attaquables par l'acide permanganique qui sont introduites frauduleusement dans les alcools du commerce. Nous avons imaginé à cet effet un petit alambic qui permet d'opérer en quelques instants, et cet appareil, ainsi que les réactifs, est contenu dans un nécessaire peu volumineux.

A. *Le liquide pèse 80 degrés au moins à l'alcoomètre.* — C'est le cas de tous les alcools commerciaux. On en prend 4 centimètres cubes qu'on verse dans le ballon de l'alambic où l'on fait tomber ensuite avec précaution 6 centimètres cubes d'acide sulfurique ordinaire. Après avoir chauffé un instant ce vase à la main, on ajoute 10 centimètres cubes d'eau, on ferme l'appareil, on chauffe, et l'on recueille 7 à 8 centimètres cubes dans l'éprouvette graduée où l'on a mis 10 centimètres cubes d'eau. On introduit dans l'éprouvette 5 centimètres cubes d'acide sulfurique à 21 degrés Baumé et 10 centimètres cubes de permanganate de potasse à 4 degrés Baumé. Après trois à cinq minutes, le liquide ayant fortement bruni, on y verse 4 centimètres cubes d'hyposulfite de soude à 33 degrés Baumé, puis 4 centimètres cubes d'une solution de fuchsine à 2 centigrammes par litre.

B. *Le liquide pèse moins de 80 degrés à l'alcoomètre.* — On l'étend d'eau de façon à l'amener à 5 degrés, on en prend 30 centimètres cubes qu'on distille avec 10 centimètres cubes d'acide sulfurique, et l'on en recueille 12 centimètres cubes qu'on additionne successivement de 4 centimètres cubes d'acide et des autres réactifs à la dose donnée ci-dessus.

Dans ces conditions l'esprit de bois donne un liquide blanc jaunâtre, tandis que, s'il est accompagné d'alcool vinique, la liqueur prend des colorations violacées d'autant plus intenses que ce dernier est en plus grande quantité. L'opération dure quelques minutes. La mesure des réactifs se fait sans difficulté, parce que l'éprouvette porte des traits correspondant aux quantités à introduire.

L'acétone, l'acide formique, l'alcool isopropylique ne fournissent pas de coloration dans les conditions qu'on vient d'indiquer. Il n'en est pas de même des alcools propylique, butylique et amylique; ce fait n'a pas d'importance dans la pratique, parce que ces alcools n'existent pas à l'état isolé dans le commerce et ne se rencontrent que dans l'alcool vinique; cependant

nous avons tenu à résoudre la question, même dans ce cas exceptionnel. L'alcool est ramené à 5 degrés, et traité successivement par 5 centimètres cubes d'acide, 5 centimètres cubes de permanganate, 2 centimètres cubes d'hyposulfite et 4 centimètres cubes de couleur; les alcools méthylique, butylique et amylique donnent une liqueur jaune soufre; l'alcool propylique fournit une teinte gris verdâtre, et l'alcool vinique produit la coloration violette. Cette réaction est tellement sensible, qu'il n'est pas téméraire de penser que la légère nuance obtenue avec l'alcool propylique est due à des traces d'alcool vinique restant dans le liquide.

La recherche de l'alcool vinique dans l'eau peut se faire aisément, dans un cours, par exemple, sans qu'il soit nécessaire de faire usage des liquides titrés dont on a indiqué la composition. On prend quelques centimètres cubes d'alcool qu'on étend de leur volume d'eau environ. On ajoute trois à quatre gouttes d'acide sulfurique, quelques centimètres cubes de permanganate de potasse; puis, lorsque le mélange s'est troublé après une ou deux minutes, on décolore la liqueur par de l'hyposulfite de soude. Si l'on y introduit alors un peu de fuchsine très-étendue, le liquide se colore en violet instantanément, ou au bout de quelques minutes si la dose d'alcool était très-faible, tandis que l'eau pure, traitée de la même façon, donne un liquide jaune soufre.

La sensibilité de cette réaction est telle, qu'elle permet de reconnaître dans l'eau la présence d'une quantité d'alcool vinique moindre que 1 millième.

LE CERVEAU ET SES FONCTIONS [1]

Par M. J. Luys,
Médecin de l'hospice de la Salpêtrière.

I

Ne pas confondre une explication avec une démonstration, voilà un des objets les plus importants parmi ceux qui différencient la philosophie scientifique de la philosophie métaphysique : l'explication tire à son gré les faits du raisonnement, la démonstration forme le raisonnement sur les faits. Or, il faut un long temps pour accumuler des faits rigoureusement observés et, en attendant qu'ils soient assez nombreux pour permettre à la science de prendre des conclusions, l'imagination supplée à ce qu'on ne peut encore apercevoir. C'est ainsi que l'explication métaphysique de « l'âme, » qui isole les fonctions cérébrales de l'organe où elles se manifestent, a fourni nombre de systèmes pendant que s'élaborait, à travers les âges, la démonstration scientifique qui les rattache au « cerveau. »

Et, certes, depuis l'antiquité jusqu'à Descartes qui lui assigne pour siége la glande pinéale, l'âme a subi bien des fortunes diverses! Hippocrate la loge dans le ventricule gauche du cœur, les Stoïciens dans le cœur même, Épicure dans ses environs, Érasistrate dans la membrane dont la cervelle est enveloppée, Straton entre les deux sourcils; Démocrite et Aristote la répandent par tout le corps; Galien en met une dans chaque partie; Platon la divise en trois, fixant la partie raisonnable dans le cerveau, l'irascible dans la poitrine, la sensitive dans les entrailles. Les uns la déclarent mortelle : Simonide, Hippocrate, Pline, les deux Sénèque, les Épicuriens, les saducéens (chez les Juifs), Galien surtout attribuent sans difficulté la pensée à la matière; et cette opinion de la mortalité de l'âme paraît si indifférente qu'on ne s'en cache point : César l'avoue en plein sénat, Cicéron l'étale dans ses ouvrages philosophiques, Sénèque la met sur le théâtre. Les autres prétendent que l'âme existe de toute éternité et qu'elle doit exister toujours : Thalès, Anaxagore, Diogène, Platon et toutes les écoles qui émanent de la sienne croient qu'elle survit au corps; mais il est bon de noter que ce dogme, emprunté aux Orientaux, eut, contrairement à l'indifférence qui s'attachait à la doctrine de la mortalité, des conséquences funestes : chez les païens, il produisit la manie du suicide,

---

(1) 1 volume, chez M. G. Baillière. (Bibliothèque scientifique internationale.)

à ce point que Prolémée Philadelphe se vit obligé d'en défendre l'enseignement et que partout on crut devoir rétablir les anciennes fables sur les peines infligées aux morts dans un autre monde, peines auxquelles on ne manqua pas de soumettre le suicide; chez les chrétiens, il excita le fanatisme le plus féroce, à telles enseignes que certains Croisés baptisaient les enfants des Sarazins qu'ils pouvaient rencontrer seuls, et les massacraient aussitôt pour les envoyer au ciel. Quoi qu'il en soit, cette prodigieuse variété d'opinions sur l'âme prouve, non comme certains l'ont pensé qu'il est impossible à l'esprit humain de se connaître lui-même, mais que les faits biologiques nécessaires pour arriver à cette connaissance n'avaient pas encore été observés.

Voilà la légende de « l'âme » : elle est faite d'explications.

Toutefois, les recherches positives remontent à un assez haut temps. Trois siècles avant notre ère, l'école d'Alexandrie disséquait des cervaux humains : les noms d'Hérophile et d'Érasistrate appartiennent à l'anatomie. Quoiqu'il paraisse n'avoir observé lui-même que des animaux, Galien possédait des connaissances exactes sur l'appareil cérébral. Au moyen âge, l'étude du cadavre se trouvant interdite, on rencontre une lacune; mais dès le XVI^e^ siècle les dissections sont reprises avec ardeur. Plus tard, Vésale, bravant le préjugé qui persiste, dissèque au cimetière des Innocents et à la butte de Montfaucon : par lui et ses élèves, Eustache et Fallope, l'anatomie reçoit une impulsion qui ne s'arrêtera plus. Et, en effet, depuis lors jusqu'à nos jours des travaux persévérants préparent la voie à la découverte des lois réelles de l'existence. Les admirables *Lettres* de Georges Leroy, indiquant chez les animaux des mobiles tout semblables à ceux qui président chez l'homme aux résolutions les plus complexes, marquent un progrès; l'œuvre capitale de Cabanis, les *Rapports du physique et du moral*, approche la solution; Haller, Vicq-d'Azyr surtout, étendant les explorations cérébrales à l'ensemble des vertébrés, font faire un pas décisif à la question. Nommer Bichat, c'est dire que la biologie trouve sa véritable base. Enfin, voici Gall qui, la connaissance anatomique du cerveau étant suffisamment avancée pour permettre la tentative, essaie d'en isoler les nombreux organes et montre leur dépendance mutuelle : la tentative avorte, mais elle a pour résultat de localiser d'une manière définitive dans le cerveau les facultés intellectuelles et morales; ce que la pathologie vérifie à son tour en établissant que toute lésion dans l'appareil cérébral amène une altération correspondante de ces mêmes facultés.

Voilà l'histoire du cerveau : elle est faite de démonstrations (1).

Entre la légende et l'histoire, nul savant digne de ce nom n'hésite plus. « Il n'est plus « permis, écrit M. Littré, de séparer l'étude des fonctions affectives et intellectuelles de leur « substratum organique et de leurs conditions dynamiques dans l'échelle des animaux, dans « l'évolution des âges et dans les phases de la santé et de la maladie (2). » Ainsi fait-on. Aussi, pendant que les manuels de l'Église et les catéchismes de l'Université continuent d'expliquer l'entité « âme » à la façon dont les oiseaux d'Aristophane bâtissent leur cité aérienne, l'anatomie, la chimie, la physiologie, par des procédés de plus en plus pénétrants et des observations de plus en plus exactes, aidées d'ailleurs par une interprétation logique des faits qui leur sont propres, prouvent que la démonstration de l'existence est tout entière contenue dans la connaissance de la constitution du cerveau, de sa fonction et de sa lésion. Si bien que cette démonstration s'appliquant à la fois à l'existence individuelle et à l'existence collective, toute découverte qui la fortifie tend, selon l'expression d'un savant chimiste anglais, « au bonheur de l'humanité (3); » si bien encore que l'on peut prévoir un temps où les

---

(1) J'ai négligé à dessein la doctrine, propre au XVIII^e^ siècle, de la « sensation transformée », laquelle faisait de la perception et de la pensée une simple prolongation de la sensation. Quoiqu'elle ait joué un rôle utile en rompant avec les idées innées, cette doctrine ignorait le fait anatomique sur lequel repose la distinction de la sensation et de la pensée, à savoir : que si le cerveau, organe des perceptions, et le nerf organe des sensations, sont tous deux constitués par la substance nerveuse, la disposition des éléments du tissu nerveux est autre dans le cerveau et autre dans le nerf.

(2) *Fragments de philosophie positive et de sociologie contemporaine.*

(3) Charles Kingzett. *Des rapports de la chimie avec la physiologie et la pathologie.* Article publié dans cette Revue, 417^e^ livraison.

« questions morales et politiques, » comme on dit à l'Institut, échapperont à cette psychologie officielle dont l'incompétence ne se borne pas à syllogiser pour trouver dans les choses ce qu'elle y a mis d'avance, mais contrarie ou réprouve les découvertes d'observations auxquelles, c'est une justice à lui rendre d'ailleurs, elle reste complétement étrangère.

Est-ce à dire que, par le seul fait de considérer le cerveau comme le siége des phénomènes qui portent le nom d'*intelligence* et de *volonté*, on soit, d'une part détaché des doctrines caduques où tout est purement spéculatif, d'une autre part rangé à la méthode moderne où tout est soumis au contrôle objectif? Non. Et l'ouvrage de M. Luys, *le Cerveau et ses fonctions*, va nous en fournir la preuve.

II

Dans une critique du livre de M. Luys, publiée par la *Revue scientifique* (1), je lis cette phrase : « D'ordinaire on rapporte ces solutions — celles des problèmes psychologiques — à « deux systèmes : le matérialisme et le spiritualisme; mais toutes les transitions possibles « existent d'un système à l'autre. » Une telle affirmation est pour le moins incomplète. A côté du matérialisme et du spiritualisme — *à côté* et non pas *entre*, car il s'agit d'une méthode absolument autre et non d'une transition — il existe une philosophie qui, renonçant à l'absolu pour se borner au relatif, procède à la découverte du vrai par les moyens de description, d'observation et d'expérience propres à chacune des branches du savoir démontrable; et le vrai, pour elle, c'est la connaissance des lois ou rapports qui régissent les êtres inorganiques ou organisés : contrairement à la transcendance expliquant l'univers par des causes qui sont en dehors de lui, c'est l'immanence étudiant les conditions qui sont en lui. Or, c'est à cette dernière vue que, pour examiner les problèmes psychologiques, se sont placés, après Auguste Comte, des philosophes et des savants comme Littré, Robin, le docteur Audiffrent, et bien d'autres en France, Stuart Mill, Herbert Spencer (2), Richard Congrève et toute une école en Angleterre. C'est à cette vue aussi que je ferai la critique du livre de M. Luys.

Et d'abord quelle est la méthode adoptée par l'auteur?

§ 1. — M. Luys nous apprend qu'il a divisé la substance du cerveau par des coupes distantes les unes des autres de deux millimètres, et qu'il a pris successivement les empreintes photographiques de chacune de ces couches. Par la comparaison des diverses sections, il a pu établir la continuité de la matière cérébrale, suivre rigoureusement l'expansion de la fibre céphalique et montrer la dépendance mutuelle des parties. C'est là sans doute un procédé ingénieux; mais, pour être ingénieux, il ne diffère pas sensiblement de ce qui a été fait auparavant par des dissections dont l'habileté et la délicatesse manuelle ne peuvent-être contestées; dans tous les cas, quelque originalité qu'un tel procédé présente, il ne saurait en aucune manière, malgré l'opinion exprimée à cet égard dans la préface (3), être qualifié de méthode. Je demande la permission d'insister sur ce point.

Si M. Luys eût médité davantage sur le caractère des sciences de la vie, il aurait compris que, vu la complexité des phénomènes, on est ici condamné d'avance à s'égarer quand on se livre à l'étude des parties sans avoir, au préalable, circonscrit le sujet et précisé les questions; ici, pour ne pas faire fausse route, c'est de l'ensemble aux parties qu'il importe de procéder. Qu'il me permette de lui signaler ce qu'ont fait ses grands devanciers quand ils ont abordé le sujet qu'il traite à son tour. Ils ont reconnu et admis tout d'abord qu'entre l'existence d'un animal supérieur et celle de l'homme civilisé il ne pouvait y avoir que des différences d'intensité, et que les fonctions élémentaires constatées dans l'une devaient se retrouver dans l'autre; aussi l'étude de l'animalité leur a-t-elle été d'un puissant secours pour la détermi-

(1) Numéro 10, année 1876.

(2) « Quelque grandes qu'à d'autres égards soient nos dissidences avec M. Comte, nous concourons avec « lui dans la doctrine que, bien conduite, l'éducation de l'individu doit avoir une correspondance avec « l'évolution de l'espèce. « (H. Spencer. *The genesis of Science.*)

(3) « J'ai pareillement insisté sur la *valeur de la méthode* à laquelle j'ai dû avoir recours et qui consiste dans la confection de coupes minces », etc..... — Luys. *Préface.*

nation de nos facultés supérieures lorsque, délivré du joug de la métaphysique, ils osèrent concevoir l'existence humaine comme l'expansion, en quelque sorte naturelle, d'une existence animale. C'est ainsi qu'ils ont pu s'élever à une notion convenable de l'ensemble de l'être. Le plus grand de tous fait remarquer que l'animal, étant soumis à l'obligation de se nourrir d'aliments ayant déjà vécu, c'est-à-dire ayant appartenu à un être vivant, doit être doué de la double faculté de *discerner* et de *saisir;* ce qui conduit à l'institution des appareils sensitif et contractile. Il y a plus, pour écarter toute idée d'automatisme, ces deux facultés extrêmes réclament un degré quelconque d'intelligence, sans quoi l'être vivant ne pourrait modifier assez sa situation pour se conformer aux exigences extérieures : il faut donc que la sensation éveille un certain intérêt, afin de stimuler la manifestation intellectuelle et exciter l'activité. J'emprunte, sur ce point essentiel, ce passage à un livre remarquable récemment publié (1) : « La nécessité où sont tant d'animaux de se nourrir de proie vivante donne « une physionomie particulière au globe que nous habitons. Dès lors une portion de ses « habitants, livrée exclusivement, hormis le besoin de la reproduction, au soin de sa nourri- « ture, passe sa vie à poursuivre ou à guetter, suivant le mot de La Fontaine, *la douce et « l'innocente proie;* et, comme dans l'organisation vivante les parties sont en rapport et que « le tout forme un système, à ces besoins répondent un *moral déterminé,* la ruse, la soif du « sang, l'ardeur à la chasse, la patience infatigable à guetter, l'habileté à dresser des piéges. « Toutes ces passions appartiennent aux races carnivores; la faim pour la chair est l'associée « d'instincts tout spéciaux, et dans l'histoire même de l'homme elle a laissé une trace pro- « fonde, non encore complétement effacée, l'anthropophagie. » Cette sommaire analyse d'une existence animale, même rudimentaire, nous force à reconnaître que toute vie cérébrale suppose non-seulement un appareil qui avertisse des contacts extérieurs, mais aussi divers organes consacrés successivement au sentiment, à l'intelligence, à l'activité; et il apparaît dès lors que la méthode comparative est, et non pas le dépècement du cerveau, l'instrument capital de la biologie.

Partant de ce fait que l'appareil cérébral est affecté au sentiment, à l'intelligence et à l'activité, M. Luys, après avoir relaté les distinctions et les analogies caractéristiques établies par le génie de Bichat, aurait pu apercevoir alors une nouvelle classe de rapports.

Il consent volontiers, dit-on, à être qualifié de « positiviste; » il n'ignore donc pas la conception d'Auguste Comte relative aux périodes mentales de l'humanité, conception, pour le noter en passant, dont la réalité est si manifeste dans le phénomène de l'hallucination. Que ne s'en est-il souvenu avant de prendre la plume pour nous décrire ses coupes! Dans chacune de ces périodes le cerveau humain est en pleine activité; et, certes, ce que l'humble existence animale n'avait pas révélé à M. Luys le spectacle grandiose de l'évolution humaine le lui eût certainement appris : il aurait constaté, dans la phase fétichique la prépondérance du cœur sur l'esprit, dans la phase polythéique l'épanouissement de l'imagination, dans la phase monothéique l'essor des facultés abstraites. Ce spectacle, si intéressant, ayant appelé son attention sur la nature et les modes divers de nos opérations spéculatives, nul doute qu'il ne se fût rendu compte de la nécessité de subordonner l'exploration anatomique du cerveau à une répartition préalable de ses différentes fonctions en groupes distincts, sinon indépendants. Si l'auteur du *Cerveau et ses fonctions* est au courant des choses du moment, d'où vient qu'il les passe sous silence?

Un critique indulgent de l'œuvre de M. Luys, M. Delbœuf, avoue, malgré son indulgence, que, dans la partie psychologique, le médecin de la Salpêtrière est *en retard d'un siècle entier, et que le système de la nature du baron d'Holbach en dit davantage avec un moindre appareil scientifique* (2). Cela est vrai. M. Luys connaît-il le *Système de la nature?* Je ne lui ferai pas l'injure d'en douter. Qu'il relise alors les belles pages des chapitres VI, VII, VIII, IX, X et XI que Grimm attribue à Diderot, et il lui sera facile de reconnaître qu'on y a procédé à l'étude de nos facultés supérieures conformément à la seule méthode qui convienne à l'exploration du moral humain; que les auteurs de cette œuvre trop peu lue ont, en effet, étudié l'homme dans les

(1) Littré. *La science au point de vue philosophique.*

(2) *Revue scientifique,* n° 10.

grandes institutions de l'esprit humain, saisi la nature de nos opérations spéculatives, indiqué leur intime dépendance à l'égard des mobiles déterminants de nos actes, et qu'il ne leur a manqué, pour s'élever à une théorie positive des fonctions du cerveau, que la connaissance des lois de l'évolution historique, connaissance qui était réservée à notre temps. Mais quoi! de tant de recherches importantes, de tant de vues profondes, de tant d'hommes éminents, M. Luys ne dit mot; il est également muet sur les travaux de ses deux précurseurs immédiats, Gall et Broussais, dont les échos de la Salpêtrière doivent cependant lui avoir appris au moins les noms. Si bien que, retardant, scientifiquement, sur la philosophie du dernier siècle, il retarde, moralement, sur l'équité du Koran, lequel s'exprime en ces termes : « Vénérez à l'égal « de votre père celui qui aura ajouté quelque chose à la somme de vos connaissances. »

Qu'il lise aussi ces graves paroles d'un contemporain illustre : « Au point de vue du « XVIII^e^ siècle, l'étude de l'homme apparaît comme l'origine et le point de départ d'une « double recherche, la morale individuelle et l'organisation sociale. Cela est vrai sans doute, « mais à la condition que l'étude de l'homme, avant de devenir un point de départ, aura été « un aboutissant, c'est-à-dire aura été considérée comme reposant sur le piédestal des « sciences antécédentes et plus simples qui, seules, font concevoir *une idée étendue et positive* « *de l'être humain.* Or, telle ne fut pas la conception du XVIII^e^ siècle : il ne l'eût pas, il « ne pouvait pas l'avoir, puisqu'elle ne pouvait apparaître que dans le siècle suivant. Pour « lui, il y avait deux domaines indépendants l'un de l'autre : le domaine non-seulement du « règne inorganique, mais même du règne organique, en tant que comprenant les plantes et « les animaux; puis le domaine qui renferme l'homme et les sociétés, et qu'on peut étudier « sans avoir passé par la série des degrés qui le supportent. Or, cela est essentiellement « fautif; toute étude de l'homme est *superficielle et arbitraire* qui ne commence pas par re- « connaître les racines par lesquelles il plonge dans la nature organique et inorganique. A ce « manquement il faut joindre le manquement connexe par lequel l'esprit, se croyant en « possession d'une clef de la nature individuelle de l'homme, se crut pas cela même en « possession d'une clef de la nature collective, ou, en d'autres termes, d'une clef de l'his- « toire et des sociétés. L'histoire ne peut se déduire, elle ne peut qu'être induite. Il faut l'ob- « server comme un grand phénomène naturel, et alors on reconnaît qu'elle a suivi une « marche, organisé des voies et moyens et créé des institutions qu'aucune pensée, partant « *a priori* de l'homme individuel, n'eût pu concevoir ni prévoir (1). » Et M. Luys, qui n'en est pas au XVIII^e^ siècle, ne s'étonnera pas si les hommes qui admirent ce siècle, mais l'ont dépassé, se refusent à accorder le nom de méthode à la confection des coupes, aussi minces qu'elles soient, du tissu cérébral.

Cette soi-disant méthode condamnait-elle, comme je l'ai dit plus haut, M. Luys à s'égarer? C'est au livre lui-même que la réponse appartient. Examinons-le donc.

§ 2. — L'ouvrage de M. Luys se compose de trois parties : la première est consacrée à l'anatomie du cerveau, la seconde traite des propriétés générales des éléments nerveux, la troisième s'occupe de l'évolution des processus de l'activité cérébrale. Pour rectifier nombre d'affirmations qui ne reposent sur aucune preuve, et surtout pour mieux poser les questions afin de les discuter utilement, il faudrait écrire non un article, mais un volume; forcé de me restreindre, je me bornerai à présenter de brèves observations sur chacune des trois parties.

Première partie.

ANATOMIE DU CERVEAU. — Que nous apprennent les premier et deuxième chapitres intitulés, l'un : *Des Moyens d'étude*, l'autre : *L'écorce du cerveau, la Substance grise cérébrale?* Ceci : le cerveau contient des cellules corticales et des cellules constituant des noyaux continus; les deux sortes de cellules sont réunies par les fibres cérébrales; des fibres, que l'auteur appelle *convergentes*, relient la surface du cerveau au noyau central; les cellules corticales sont mises en rapport entre elles par les fibres commissurantes; il y a deux couches de

(1) Littré. *Théorie de l'homme intellectuel et moral.*

cellules superposées. Dès le deuxième chapitre on rencontre une supposition qu'il importe de signaler : « Il est permis, en s'appuyant sur les lois de l'analogie, de *supposer* que les ré-« gions sous-méningées, occupées principalement par les petites cellules, doivent être surtout « en rapport avec les phénomènes de la sensibilité, tandis que les régions profondes, occu-« pées par des groupes de grosses cellules, peuvent être principalement considérées comme « régions d'émission des phénomènes de la motricité » (p. 19). C'est parce que les cellules surélevées de la moelle sont plus petites que les cellules motrices que l'auteur est conduit à cette supposition, supposition qui va prendre une importance capitale dans son exposition ; or, tout est gratuit ici, c'es-à-dire ne repose sur aucun fait, soit pathologique, soit expérimental.

Le troisième chapitre, en lequel est examiné le rôle des fibres nerveuses, des fibres commissurantes et des fibres convergentes, nous dit : « Chaque région de périphérie corticale est « reliée à l'aide des fibres blanches à une région symétrique dans ce noyau commun de « substance grise (la couche optique), et ces deux foyers d'activité nerveuse, la périphérie « corticale et le noyau central, *comme deux piles électriques réunies par un fil commun*, sont con-« jugués d'une façon intime en un appareil unique » (p. 26). Outre que la comparaison est vicieuse, on en est encore réduit à croire M. Luys sur parole : rien de ce qu'il affirme ici n'est démontré.

Le quatrième chapitre enseigne que la couche optique est constituée par trois noyaux (l'auteur en indique toutefois un quatrième, le noyau médian dont ses recherches personnelles ont révélé l'existence) ; que chacun de ces noyaux rayonne vers telle ou telle partie de la substance corticale ; que ces noyaux sont destinés : le premier à la condensation des impressions visuelles, les médians à celle des impressions sensitives, les postérieurs à celle des impressions auditives. Est-ce prouvé? Aucunement. M. Luys, d'ailleurs, s'empare ici d'une idée d'Auguste Comte et de ses disciples sans en indiquer la source ; c'est, en effet, Auguste Comte qui a, le premier, affecté à nos impressions sensitives des ganglions cérébraux qualifiés par lui de ganglions sensitifs, et c'est M. le docteur Audiffrent qui a localisé les impressions de toutes sortes dans certaines particularités cérébrales. Quoi qu'il en soit, M. Luys aurait dû, ce semble, avant de passer à la localisation de nos sens, en déterminer le nombre. S'en tient il à l'ancien système, ou bien adopte-t-il l'hypothèse de Blainville qui, au quatre sens de la face, ajoute quatres autre sens qu'on trouve dans le toucher, savoir : *le tact proprement dit*, la *calorition*, l'*électrition*, la *musculation* (1)? M. Audiffrent, partisan de la pluralité du toucher, affecte toute la couche optique à la musculation. Que l'on considère l'importance de ce sens, qui est nécessaire à la stabilité de la machine animale ou à l'appréciation de tous ces efforts, et l'on comprendra que la couche optique, vu son voisinage des organes de l'activité, n est pas trop étendue pour satisfaire à cet office. M. Luys aurait pu indiquer aussi ce fait que l'ablation de la couche optique prive l'animal de la faculté de coordonner ses mouvements, bien qu'il puisse encore se livrer à des efforts dont il ne paraît pas cependant avoir conscience. (Longet. *anatomie.*) Tout cela était au moins à discuter.

Le cinquième chapitre, consacré au corps strié, appelle une rectification des plus graves. Les corps striés, selon M. Luys, sont situés sur le prolongement des faisceaux antéro-latéraux (p. 36), et dans un ouvrage antérieur, produisant déjà cette assertion, il l'avait appuyée de l'autorité de Kölliker. Mais si Kölliker avait dit toute autre chose? Voyons cela.

Dans le livre que M. Luys a publié en 1865 sous le titre de *Recherches sur le système nerveux*, il écrit, page 110 : « Nos recherches sont pleinement confirmatives, du reste, de celles de Kölliker « et nous ne pouvons mieux faire que de répéter avec l'illustre professeur de Würtzbourg « que l'on peut considérer comme un fait certain que les fibres spinales antérieures s'arrêtent « *dans le corps strié*, et qu'elles ne se prolongent nullement dans la substance médullaire des

(1) « On sait que du cours de physiologie que Blainville fit à la Sorbonne à une époque bien antérieure aux travaux de Gerdy, de Landry et de leurs successeurs, une très-faible partie seulement a été publiée, si bien que rien ne doit moins étonner que l'oubli profond où seraient tombées ses idées sur ce point capital de physiologie, si Comte, son auditeur assidu, en même temps que son ami et son admirateur, n'avait pris soin de les recueillir. » M. le docteur Dubuisson : *Des quatre sens du toucher.*

« hémisphères (1). » M. Luys ne se soucie guère apparemment de favoriser les vérifications, car il n'indique pas la page en laquelle se trouve le passage cité. Or, voici le texte de Kölliker : « On peut considérer comme un fait certain que *ces fibres se terminent là*, et qu'elles ne « se prolongent nullement dans la substance médullaire des hémisphères (2). » L'altération du texte consiste dans la substitution de ce passage, *que les fibres spinales antérieures s'arrêtent dans le corps strié*, à celui du texte de Kölliker, *que ces fibres se terminent là*. Mais quelles sont ces fibres qui se terminent là? Celles qui, provenant des pédoncules cérébraux, ont traversé les deux noyaux du corps strié. Ces fibres proviennent-elles des cordons antérieurs de la moelle? Qu'on se reporte à la description que Kölliker a donnée (p. 325 et suivantes) du bulbe rachidien et de la protubérance annulaire, et l'on verra si telle était la pensée du professeur de Würtzbourg.

Quel motif a poussé l'anatomiste parisien à altérer le texte du savant allemand? C'est que le corps strié étant pour lui un centre incitateur du mouvement, il fallait que le corps strié tînt directement sous sa dépendance les cordons antérieurs de la moelle qui président à la contraction. Là est le défaut de la cuirasse de M. Luys Se l'est-il avoué à lui-même? On pourrait le croire; car, tout en reproduisant son ancienne assertion en son nouveau livre, non-seulement il ne nomme plus Kölliker, mais il ne répond rien au docteur Audiffrent qui, dans une œuvre remarquable (3), signale le fait en ces termes : « Un anatomiste contempo- « rain, M. le docteur Luys, a attribué aux corps striés la faculté de provoquer les mouve- « ments volontaires, qui ne peuvent résulter que du concours de tout l'encéphale. Il n'est « pas nécessaire de repousser une pareille opinion, mais nous croyons devoir signaler que, « pour l'établir, l'auteur u'a pas craint, au mépris de toutes les convenances scientifiques, « d'altérer le texte même de Kölliker, afin de prouver qu'aux corps striés aboutissent les « faisceaux antérieurs de la moelle. » Mais l'aveu que M. Luys ne fait pas au public peut-être l'a-t-il fait en secret à M. Audiffrent?

Le corps strié est-il, comme l'affirme M. Luys, « un terrain commun dans lequel viennent « successivement se confondre et s'anastomoser l'activité cérébrale, l'activité cérébelleuse et « l'activité spinale? » Ou bien est-il, comme d'autres le croient, le siége du tact, de la calorition et de l'électrition? Les esprits attentifs me sauront gré de leur mettre sous les yeux l'observation suivante que le docteur Sémérie adressait en 1869 à M. Audiffrent :

« Je regrette de ne pouvoir vous donner l'observation complète d'un malade que j'ai vu « mourir, il y a un mois environ, à l'hôpital Lariboisière. Il était hémiplégique depuis huit « jours. Son intelligence était assez nette, et il racontait d'une manière très-précise que, « depuis deux ans, il ne pouvait pas se réchauffer. C'était le symptôme qui paraissait lui « avoir été le plus pénible. L'autopsie nous a montré une hémorrhagie de la grosseur d'un « marron entourant la partie externe seulement du corps strié et la substance blanche envi- « ronnante. Ce qui donne de l'intérêt à cette observation, c'est que, bien que je n'aie pas pu « suivre ce malade d'une manière exacte, j'avais porté un diagnostic d'après vos indications. « Le jour de l'autopsie, j'ai annoncé que la lésion serait dans le corps strié, mais je n'ai pas « eu le courage d'ajouter à la partie externe, et j'ai eu tort, car c'eût été un véritable triomphe « pour moi, et un profond étonnement pour les autres. »

Et puis, pourquoi M. Luys ne dit-il pas un mot de la sensibilité musculaire?

Le sixième chapitre passe aux déductions physiologiques. « L'anatomie montre donc qu'il « y a des localisations définies, des régions limitées organiquement destinées à recevoir, à « condenser, à transformer telle ou telle catégorie particulière d'impressions sensorielles « (p. 49). » C'est le cas de répéter avec le critique indulgent que je citais plus haut que, en lisant cet ouvrage, « on est arrêté presque à chaque phrase. » On est, en effet, surpris d'y rencontrer tant d'affirmations qui ne reposent sur rien. M. Luys, même page, écrit : « Nous « voyons donc : que les impressions sensorielles arrivent toutes, au dernier terme de leur « parcours, dans les réseaux de la substance corticale; — qu'elles y arrivent transformées par

(1) Paris. J.-B. Baillère et fils.

(2) Kœlliker. *Éléments d'histologie moderne*, traduction Béclard, 1re édition, Paris, Victor Masson.

(3) Docteur Audiffrent. *Du cerveau et de l'innervation.* Paris, Dunod, 1869.

« l'action des milieux intermédiaires qu'elles ont rencontrés sur leur parcours, et enfin — que « c'est là qu'elles s'amortissent, qu'elles s'éteignent pour revivre sous une forme nouvelle « en mettant en jeu les régions de l'activité psychique, où elles sont définitivement reçues. » Est-ce dans toute la région corticale que ces impressions arrivent? C'est ce que laissent supposer, et ce passage, et tout ce qui le précède. Or, cette idée est en contradiction formelle avec toutes les tentatives de localisations cérébrales, et aussi avec ce fait, l'un des mieux établis dans ces derniers temps, à savoir que l'organe du langage siége dans la troisième circonvolution des lobes antérieurs du cerveau. Page 51, M. Luys déclare « que les régions sous-méningées occu- « pées par les petites cellules sont plus particulièrement des régions affectées à la réception « des impressions sensitives, tandis que les couches profondes, occupées par les grosses cel- « lules, semblent être plus particulièrement des centres d'émission affectés aux phénomènes « de la motricité. » Il a été dit précédemment, et il faut insister, puisque M. Luys insiste, que cette hypothèse, tirée d'une analogie vague avec la constitution de la moelle épinière, n'est établie sur aucun fait.

M. Luys, en ce chapitre, arrive à cette conclusion (p. 51 et 52) que les petites cellules sous-méningées constitueraient une sphère de dissémination et de réception spéciale pour les impressions sensitives, et qu'elles forment cette région *princeps* de l'écorce cérébrale qui constitue *le véritable sensorium commune*. Ce *sensorium commune* siégerait donc sur la périphérie encéphalique. Là, encore, il faut s'arrêter.

Voici la définition du *sensorium commune* qui se trouve dans le Dictionnaire de Littré et Robin : « La portion de l'encéphale qui *perçoit*, pour la distinguer de celle qui est le siége « de la pensée et de celle qui est douée de la motricité. Cette portion n'est point *une* ni « *commune* à tous les nerfs doués de sensibilité. » M. Luys ne définit pas l'expression de *sensorium commune* dont il va faire un si large usage; on doit admettre, dès lors, qu'il la prend dans la même acception que les auteurs cités. Or, la couche optique, où il fait siéger les impressions sensitives de toutes sortes, appartient-elle au *sensorium commune?* M. Luys a oublié de nous le dire.

Dans le septième chapitre, où il traite des phénomènes physico-chimiques de l'activité cérébrale, l'auteur constate « que la continuité de l'irrigation sanguine est la condition *sine qua* « *non* du travail régulier des cellules cérébrales. C'est aux dépens des sucs exhalés des parois « des capillaires qu'elles s'alimentent et réparent continuellement les pertes survenues dans « leur constitution intégrale » (p. 54). Sans doute, et chacun le sait. Mais il est singulier de prétendre (p. 58) tirer de ce fait une théorie du sommeil. Le sommeil se rattache à la grande loi de l'exercice, loi propre à la vie animale. Voilà un exemple de l'inconvénient qu'il y a, même pour les anatomistes-photographes, à méconnaître l'importance de fait et de méthode que présente la distinction entre la vie végétative et la vie animale. Toute fonction de la vie de relation s'exerce par une alternative d'activité et de repos; les fonctions cérébrales, pas plus que celles de la moelle, n'échappent à cette loi : la moelle dort comme le cerveau. Il n'est pas permis d'ignorer cela quand on a lu Bichat et Cabanis. La diminution de l'afflux sanguin est la conséquence du phénomène, elle n'en est pas la cause.

Deuxième partie.

Propriétés générales des éléments nerveux. — Ces propriétés sont : 1° la sensibilité; 2° la phosphorescence organique; 3° l'automatisme.

Livre Ier. — *De la sensibilité.* — Il ressort des premier et deuxième chapitres que, pour M. Luys, la sensibilité est la propriété qui caractérise la vie des cellules; que cette sensibilité devient, non-seulement une propriété des cellules nerveuses ou cérébrales, mais encore une manière d'être générale de tous les êtres. On ne peut à ce point détourner les mots de leur signification. Jusqu'à ce jour, cette expression, *sensibilité*, indiquait l'impressionnabilité de l'animal à l'égard des agents qui constituent son milieu.

M. le docteur Audiffrent, dans son livre du cerveau et de l'innervation, lui a laissé son véritable sens. Il a établi que la propriété générale de toute cellule est de pouvoir être *affectée*, en prenant ce mot dans sa plus large acception. Parmi nos diverses cellules, les unes sont douées

de la propriété d'être affectées par les nerfs sensitifs, quand ceux-ci sont impressionnés par nos agents physiques : elles manifestent alors leur activité par l'action qu'elles exercent sur d'autres cellules, par exemple celles de la substance grise antérieure de la moelle, si bien qu'elles donnent lieu à ce qu'on appelle *l'action réflexe*. D'autres cellules, dans les mêmes conditions, sont douées de la propriété d'exciter l'activité de certaines cellules cérébrales et traduisent leur action en éveillant la sensibilité proprement dite : elles donnent lieu à la *perception*, qu'il faut encore distinguer de la *notion*. Cette seconde sorte de cellules constitue nos ganglions sensitifs, lesquels sont disséminés à la base du cerveau ; ces ganglions sont les corps striés, la couche optique, la corne d'Ammon, etc... C'est à ces deux modes d'activité que pourraient s'appliquer les qualifications de *sensibilité inconsciente* et de *sensibilité consciente*.

M. Luys est bien loin de ces idées. C'est son droit ; mais il néglige de nous donner les raisons qui les lui font repousser. Chez lui, le *sensorium commune*, cette vieille épave de la métaphysique médicale, sert, comme nous allons le voir, à tout expliquer.

Le chapitre III, relatif à la genèse de la notion de personnalité et à la sensibilité morale, contient, en effet, les deux morceaux de littérature suivants : « Toutes ces sensibilités, quelle « que soit leur provenance, sont donc physiologiquement transportées dans le *sensorium* et y « trouvent une région symétrique qui vibre à l'unisson de leur tonalité périphérique ; si bien « que, fibre à fibre, élément sensible à élément sensible, tout notre être sensitif, toute notre « personnalité sentante, en un mot, est conduite, transportée en bloc, comme une série de « courants isolés, dans les réseaux du *sensorium commune*. » Et plus loin (p. 84) : « C'est là « que nous sommes représentés en détail, c'est là que nos éléments sensitifs se condensent « — se fusionnent et s'anastomosent — en une inextricable unité, unité qui n'est elle-même « que l'expression de la solidarité des réseaux nerveux sous-jacents. C'est là, en un mot, « que se trouve opérée la synthèse de toutes nos sensibilités éparses, réunies sur un espace « limité et cependant fidèlement reproduites ; — c'est là que notre personnalité vit et sent. » Et voilà établie la grande notion de personnalité : ce n'est qu'une chose de sensation ! Il n'est besoin d'aucune opération intérieure de nature mentale pour distinguer notre personne des êtres voisins : le *sensorium* suffit à tout ! Malheureusement pour M. Luys, certains malades ont deux *moi* (1) ; et même ils en perdent la notion, bien que sentant encore. Précieux *sensorium* ! La sensation suppléant à tout, le rôle de l'intelligence n'a pas même besoin d'être expliqué. C'est nous ramener au delà de Condillac. Mais nous avons vu que M. Luys n'en est pas au dix-huitième siècle ; et la chose devient de plus en plus évidente.

S'agit-il maintenant de la sensibilité morale ? O secourable et éternel *sensorium* ! C'est encore lui dont la grâce agit. Effectivement, pages 84 et 85 : Voici les cellules du *sensorium* en émoi, se mettant à l'unisson, vibrant, entrant en éréthisme ; et c'est alors que « la transformation « de l'impression incidente sensorielle en incitation psychique s'opère. » Soit. Mais que peut bien vouloir dire M. Luys ? Continuons : ces milliers de cellules agissent « suivant que l'incitation a flatté ou blessé leurs sympathies profondes, elles sont agréablement ou désagréablement impressionnées. » L'ombre s'épaissit. Poursuivons : Alors la sensibilité propre des éléments du *sensorium*, « *l'émotivité* se dégage de la substance corticale, et cela d'une façon « fatale, involontaire, automatique. » Nous sommes en pleines ténèbres. Et ce n'est pas tout : il y a un *donc* à la page 86 : « Les phénomènes de la sensibilité morale, conçus ainsi que nous « venons de le faire, comme une synthèse purement physiologique de toutes les activités ner- « veuses, se résument *donc* en une série de processus réguliers de l'organisme qui s'exécutent » à ses dépens, et résultent des consensus harmoniques de toutes ses parties. » A ce propos, le critique indulgent, M. Delbœuf, est forcé de se demander si ces phrases ne cacheraient pas la faute ordinaire qui consiste à dissimuler une difficulté par des mots ou des comparaisons scientifiques en apparence seulement. Moi, je demanderais volontiers, avec certain personnage de comédie : De qui se moque-t-on ici ? Et voilà pourtant ce qu'est l'explication de la vie morale — selon l'aliéniste de la Salpêtrière : une suite de phrases incohérentes.

---

(1) Voir, dans la *Névropathie cérébro-cardiaque* du docteur Krishaber, Paris 1873, de nombreuses observations à cet égard. — Voir aussi Littré. *La double conscience*, article publié dans le n° 6 de la *Philosophie positive* (année 1875).

Plus loin, M. Luys dit que les phénomènes de la sensibilité morale sont sollicités et tenus en éveil par l'intervention « des régions intellectuelles. » Où sont-elles, ces régions intellectuelles? « Sans l'intervention de l'intelligence, notre sensibilité avec toutes ses richesses ne « serait qu'une force brute, inerte, diffuse et complétement indisciplinée. » Mais apprenez-nous donc ce qu'est l'intelligence! Est-ce le résultat d'une autre transformation du *sensorium*, comme l'incitation psychique de tantôt?...

La douleur physique, qui fait l'objet du chapitre IV, provient aussi du sensorium, dont « les réseaux sont susceptibles de s'échauffer à l'excès, » et qu'une excitation trop prolongée fait monter « aux tonalités vibratoires de la douleur. » Et, pour mieux se faire entendre, sans doute, M. Luys nous apprend (p. 99) que le traumatisme moral qui s'établit en l'homme une fois produit, ne s'éteint pas sur place, « il prolonge au loin son action, il s'envenime « comme une ulcération à forme serpigineuse. » La clarté, on le voit bien, est la politesse de l'écrivain.

Livre II. — *Phosphorescence organique des éléments nerveux.* — La dénomination de « phos-« phorescence organique » que propose M. Luys ne saurait être acceptée. C'est là, ce me semble, une expression impropre, outre qu'on l'applique ici à un phénomène trop spécial pour comporter l'extension de sens qu'on prétend lui donner. On a pu dire, il est vrai, *édifier* une maison et élever ce même mot à une acception toute morale, parce que *édifier* signifie construire, rassembler, et que l'expression s'applique aussi bien aux phénomènes moraux qu'aux phénomènes physiques. Il est des convenances logiques, difficiles à saisir, qu'il importe cependant de respecter. Le mot phosphorescence, si l'on tient compte de ces convenances, ne peut convenir pour désigner, comme le fait M. Luys (p. 108), la persistance d'une coordination musculaire quand la moelle a été divisée. Il y a ici un phénomène d'habitude et une coordination antérieure. M. Luys continue à ne faire aucun cas de la loi de l'habitude, sans laquelle cependant on ne saurait rien comprendre à la vie de relation. Mais il est plus commode de recourir au *sensorium*. Ainsi fait-il encore.

Vouloir expliquer les phénomènes de la mémoire, c'est-à-dire la persistance d'une impression primitive, par la phosphorescence organique, cela ne se peut. La mémoire est un phénomène de nature purement intellectuelle; il ne faut la confondre ni avec la persistance de l'impression, ni avec sa reproduction : la reproduction est la conséquence des habitudes contractées. Pour reproduire une situation antérieure, il est nécessaire que l'esprit passe de nouveau par toute la série d'opérations au moyen desquelles il s'est élevé à une conception quelconque : se ressouvenir, c'est faire acte d'intelligence. Seules, les impressions primitives se reproduisent spontanément ou sous une stimulation affective. Les auteurs du *Système de la nature* ont nettement analysé le phénomène; et M. Audiffrent, lui aussi, montre avec des raisons qui paraissent solides, que les mémoires locales supposent des habitudes spéciales et, surtout, une disposition particulière des ganglions sensitifs à reproduire des impressions reçues. Sans une disposition spéciale des ganglions auditifs, il n'y aurait ni musiciens, ni mémoire musicale. On s'étonne, d'ailleurs, que M. Luys ait cherché à expliquer le phénomène de la mémoire avant d'avoir dit au moins un mot de l'opération mentale qui donne lieu, soit à la formation, soit à la production de l'*image;* et la surprise augmente lorsque, dans sa longue exposition, on ne trouve rien qui ait rapport au *signe*, dont le rôle est cependant si important.

Le cinquième chapitre de ce livre II contient une singulière explication de la persistance des souvenirs anciens. A en croire l'auteur, comme le fait remarquer M. Ribot dans la *Revue philosophique*, l'esprit humain perdrait ses richesses *chronologiquement* dans l'ordre où il les a accumulées. Est-il besoin de dire qu'il n'en est rien? Que si, par exemple, les substantifs concrets, et surtout les noms propres, disparaissent les premiers chez le vieillard, c'est parce qu'ils représentent une généralité moindre que les substantifs abstraits et les adjectifs et que, par suite, ils ont moins de rapport avec les objets extérieurs dont le souvenir, plus ou moins direct, sert à rappeler les observations abstraites.

Livre III. — *Activité automatique des éléments nerveux.* — Résumant (p. 64) les propriétés fondamentales des éléments nerveux sous ces trois chefs : I. Sensibilité; — II. Phosphores-

cence ; — III. Automatisme, M. Luys disait : « L'automatisme exprime les réactions spontanées de la cellule vivante, laquelle se met *motu proprio* en action et traduit d'une façon inconsciente et automatique les états divers de *sa sensibilité mise en émoi.* » Il faut insister ici sur ce point que la sensibilité est devenue, sous la plume de l'auteur, une propriété générale de toutes les cellules et que l'expression a été détournée de son acception ordinaire. Il eût beaucoup mieux valu dire, comme tout le monde, que toute cellule possède une activité propre. Voyez.

Je lis, chapitre Ier, page 136 : « Tandis, en effet, que les phénomènes de la sensibilité ont « une tendance à se caractériser par des courants centripètes qui, des régions périphériques « où ils sont conçus, se dirigent vers les centres, les phénomènes de l'activité automatique, « au contraire, représentent des processus à direction centrifuge; — avec les premiers ils « complètent le cycle et réfléchissent au dehors les incitations qui leur arrivent du monde ex- « térieur par la voie des régions sensitives. » A ce compte, toute cellule serait douée de sensibilité, pouvant être mise en émoi, et douée en même temps d'activité automatique. Quelle confusion! L'auteur méconnaît tous les phénomènes réflexes et instinctifs. L'explication de l'automatisme est aussi nébuleuse que le terme est obscur en soi.

Le chapitre II, pour montrer la puissance automatique des appareils purement spinaux, se sert de deux expériences faites, l'une par M. Landry coupant la moelle d'animaux vivants, l'autre par M. Robin opérant sur le cadavre d'un supplicié par décollation ; et M. Luys déclare (p. 140) que les activités automatiques de la moelle sont aptes à se perpétuer avec une énergie et une coordination toujours les mêmes, sous forme de mouvements régulièrement associés « et cela avec autant de régularité que si le cerveau les avait dirigés. » Aucun des mouvements associés dont on parle ici n'aurait été possible après la décapitation ou la section de la moelle, s'il n'y avait eu une coordination antérieure qui, pour être obtenue, avait exigé de la part du sujet des efforts et des essais de toutes sortes. L'expression d'automatisme ne saurait non plus convenir ici; l'auteur méconnaît toujours la loi de l'habitude. J'en dirai autant à propos de « ces mouvements que nous accomplissons dans le tracé des signes graphiques ; » l'opération *d'écrire* devient habituelle après avoir donné lieu à des efforts considérables.

« C'est principalement, nous dit le chapitre III (l'automatisme dans l'activité psycho-intel- « lectuelle), c'est principalement dans les régions *perceptives* — je note le mot — du *sensorium* « et dans celles qui sont purement le siége de manifestations intellectuelles, que les phéno- « mènes de la vie automatique se révèlent avec le plus d'intensité. » C'est évidemment contradictoire.

Les associations d'idées sont soumises, elles aussi, à la loi de l'habitude. Le *sens commun*, considéré par M. Luys (p. 145) comme une manifestation de l'activité automatique qui provoque, à travers le temps, dans tous les cerveaux humains les mêmes associations d'idées, est encore une expression détournée de son acception habituelle. La communauté d'idées ou de sentiments sur certains sujets n'est pas ce qu'on appelle le sens commun. Le sens commun consiste dans un ensemble de vérités élémentaires tellement simples qu'il est impossible de ne les admettre point, même quand on ne jouit que d'un *minimum* intellectuel.

« L'activité automatique cérébrale se développe donc aussi à distance, d'une individualité « sur une autre, par l'intermédiaire, soit de la parole, soit des écrits, soit des gestes qui vien- « nent ébranler le *sensorium* de l'individu sollicité (p. 148). » Tous ces phénomènes d'imitation, de sympathie, sont fort complexes et se rattachent, en général, à la faculté que nous possédons d'imiter les autres, de nous élever à la hauteur de leurs passions. M. Audiffrent n'a pas manqué, lui, de rapporter toute cette catégorie de phénomènes à la théorie du *signe* ; mais de ce qu'est le signe dans nos procédés de communication, M. Luys ne s'en doute pas. Ce n'est point par l'automatisme d'une cellule qu'on enlève un auditoire ; c'est en lui faisant partager les sentiments et les émotions qu'on éprouve. Le signe, écrit Aug. Comte, est cette « relation constante qui existe entre une sensation et une contraction, relation telle que « la contraction rappelle la sensation qui l'a provoquée, et réciproquement. » Aussi, toute la théorie de l'imitation, de l'entraînement, repose-t-elle sur cette corrélation constante. Mais le système de M. Luys est de ne parler point de ce qui pourrait être pour lui un embarras.

« Si nous passons maintenant à l'examen des phénomènes de l'activité purement psychique, « c'est-à-dire de ceux qui sont caractérisés par la sensibilité morale et l'émotivité, ce n'est « pas sans surprise que nous sommes amenés à voir combien ces mêmes forces vives automa- « tiques se révèlent encore ici avec des caractères nettement tranchés (p. 151). » Voilà la sensibilité morale et l'émotivité en jeu. D'où sort l'émotivité? Du *sensorium*, sans doute? — « Le travail de la vie (p. 152) n'est-il pas une lutte incessante entre les actes de la volonté « consciente et l'entraînement automatique des régions émotives de notre être? » C'est vrai. Mais comment, selon M. Luys, le travail de la vie se produit-il dans le cerveau! Par le mérite de l'activité automatique. La complexité du phénomène aurait fait hésiter un penseur.

Certes, le singulier phénomène du *rêve* était digne d'être approfondi; et c'est avec un vif sentiment de curiosité que j'ai abordé les trois pages que le chapitre V consacre à cette étude. Or, ces trois pages sont des plus vides. Qu'est-ce que le rêve? C'est le résultat de l'activité automatique. Et tout est dit. « Il va de soi, d'après ce que nous avons exposé précédemment, « qu'en réalité les rêves ne sont autre chose que l'ébranlement persistant de certains groupes « de cellules en période d'éréthisme, alors que la plus grande partie de leurs congénères est « déjà plongée dans la période du collapsus du sommeil. » Si une pareille explication va de soi d'après ce que M. Luys s'est plu à exposer jusqu'ici, cela ne va pas de soi du tout d'après ce que les hommes qui sont l'honneur de la science et de la philosophie depuis Descartes, ont observé, expérimenté, décrit. Nous savons par eux que, dans le sommeil, tout le cerveau est en jeu comme dans l'état de veille et que, dormant, il procède à ses constructions comme alors qu'il est éveillé. Les images se reproduisent spontanément sous l'empire d'une passion dominante dont il est possible de constater l'activité; à ce point même qu'il est souvent difficile de distinguer le rêve de la veille. Je renvoie encore une fois l'auteur au *Système de la nature;* je le renvoie aussi à M. Robin, l'éminent professeur écrit ceci : « Les associations « d'idées, les souvenirs, qui ont lieu dans la veille, se reproduisent de la même manière. « Mais c'est là surtout que l'on voit la pensée, *agissant seule et sans retenue*, conduire aux idées « les plus bizarres, qui font dire d'un homme qu'il rêve lorsqu'il exprime sans réflexion ni « retenue *des choses incohérentes*. Non fixées par l'amour de la réalité, non rattachées par « l'observation à une base objective ou par les résultats antérieurs de l'observation, dont les « organes sommeillent, les idées ne sont plus méthodiquement enchaînées par les résultats « de l'observation qui régularisent les actes cérébraux ou les relient entre eux (1). » Évidemment, M. Luys ne dormait pas en écrivant *le Cerveau et ses fonctions;* et cependant, exprimant sans réflexion ni retenue des choses incohérentes, que de fois il a rêvé!

En somme, cette deuxième partie est des plus faibles. Que de choses intéressantes toutefois il y avait à dire sur le développement de l'activité dans le jeune âge, sur la coordination des mouvements, sur les essais souvent infructueux que fait l'enfant pour arriver à préciser ses actes! J'engage fortement M. Luys, qui semble avoir peu de lecture, à consulter un Mémoire présenté par Broussais à l'Académie des sciences morales et politiques (2); peut-être s'aperce-vra-t-il qu'il n'a pas même entrevu la question. Mais quoi! même sans la connaissance des travaux antérieurs, un aliéniste, à la condition pourtant d'être capable d'un effort intellectuel soutenu, un aliéniste, aurait dû voir que l'irrésistibilité de certains actes, la manifestation de certaines images, sont subordonnées à l'activité insolite d'une passion dominante pouvant s'élever à un degré extraordinaire d'acuité.

Troisième partie.

Évolution des processus de l'activité cérébrale. — Nous avons vu (p. 67) M. Luys se livrer à l'assimilation de l'organisation du cerveau à celle de la moelle épinière. Cette manière de voir exclut naturellement toute idée de localisation cérébrale. Le cerveau est constitué par des couches *sensitivo-motrices* ayant toutes les mêmes propriétés; par conséquent la

(1) Ch. Robin. *Éléments de physiologie.* Des diverses espèces de rêves.

(2) *Mémoire sur l'association du physique et du moral*, lu à l'Académie des sciences morales et politiques, les 16 et 23 août 1834.

forme du crâne, contrairement aux démonstrations de l'expérience de tous les jours, ne peut avoir aucune influence sur notre organisation morale et mentale.

Livre premier. — Le chapitre premier nous parle de l'*attention*. Page 172 : « A la péri- « phérie, au moment précis où l'excitation extérieure, représentée, soit par une vibration « lumineuse, soit par une vibration sonore, soit par un ébranlement matériel, vient à retentir « sur les réseaux sensoriels, il se passe un phénomène intime d'imprégnation ou de trans- « formation des forces. L'élément nerveux est frappé dans sa sensibilité intime, il entre en « arrêt, il est attentif..... » Il entre en arrêt! C'est très-pittoresque. Page 173 : « C'est le « *sensorium* lui-même, ce sont les plexus sensitifs de notre être, les régions *mères* où repose « la notion de notre personnalité, qui sont immédiatement intéressées et deviennent *con-* « *scientes* du phénomène intime qui se passe. » Examinons. Le phénomène de l'attention suppose naturellement un intérêt d'abord tout moral, qui détermine le concours de notre activité cérébrale et stimule les régions contemplatives du cerveau. Il est un fait qu'on observe dans l'attention soutenue et prolongée; c'est l'abolition de toute sensation : on n'entend plus, on ne voit plus, on est insensible à tout ce qui se passe autour de soi. C'est que, pour sentir, il ne suffit pas que le ganglion sensitif soit impressionné, il faut encore qu'il excite l'activité morale de l'individu et que la région active soit également stimulée pour soutenir l'activité des cellules qui entrent en jeu. Voila pourquoi, lorsque la contention de l'esprit est poussée très-loin, les noyaux qui doivent concourir pour nous donner une perception étant occupés ailleurs et refusant leur concours, nous restons insensibles à toute excitation extérieure. M. Audiffrent, à propos de certaines maladies, comme l'épilepsie, la catalepsie, etc., a rendu un très-bon compte de ce phénomène de l'attention (1). De telles considérations paraissent inutiles à M. Luys.

Le chapitre II, traitant de la constitution de la sphère d'activité psycho-intellectuelle, nous ramène encore, et toujours, au *sensorium*. A coup sûr, il eut mieux valu dire, une fois pour toutes : Le cerveau, c'est le *sensorium* dans ses divers modes de manifestations. Toutefois, même après ce chapitre, nous ne savons pas encore où se trouve la sphère d'activité psycho-intellectuelle. D'ailleurs, que peut signifier une telle expression? « Ce sont là des questions, « dit M. Luys (p. 178), sur lesquelles il nous est aujourd'hui impossible de donner une « réponse catégoriquement satisfaisante. » Il faut donc attendre que l'auteur ait quelque chose de précis à dire.

Page 178 : « Or, ces réseaux du *sensorium*, constitués par ces différentes zones sous-ménin- « gées des cellules de la corticale, ne sont pas seulement des écrans inertes, des zones ner- « veuses destinées à recevoir et à enregistrer *passivement* les images du monde extérieur; — « ce sont des réseaux vivants, sensibles, émotifs..... » C'est, comme on le voit, toujours la même explication. A tout prendre, on préférerait l'âme métaphysique! Les métaphysiciens avaient du moins ce mérite de maintenir à l'ordre du jour les questions les plus importantes de notre vie cérébrale et, à coup sûr, la vieille métaphysique a laissé des renseignements précieux sur nos opérations intérieures. Quel parti la science positive pourra-t-elle tirer du roman de M. Luys? On n'y trouve guère que des expressions instituées par d'autres pour qualifier des opérations dont l'auteur méconnaît la nature et la portée. Page 183 : « Ainsi la « sphère de l'activité psychique et la sphère de l'activité intellectuelle représentent donc « isolément, chacun au point de vue de son action dynamique, le résumé le plus complet des « propriétés fondamentales de la substance nerveuse. » Encore une fois, l'opposition de la sensibilité à la vie automatique ne dit rien : c'est exprimer sous une autre forme ce qu'il faudrait expliquer.

Il s'agit, dans le troisième chapitre, de la notion de la personnalité, et M. Luys la nomme notion *princeps*. Page 183 : « Ce sont les éléments de la sensibilité végétative et sensitive de « l'être vivant qui entrent comme facteurs premiers dans la genèse de la notion de notre « personnalité, et c'est la participation effective du *sensorium* qui la complète et l'achève. » Cette définition appelle un de ces points d'interrogation qui, à l'opinion du critique de la

(1) *Des maladies du cerveau et de l'innervation*, par le docteur Audiffrent. — Paris, Ernest Lacroix, 1875.

Revue scientifique, se présentent en si grand nombre à l'examen de ce chapitre. Mais voyons, dans les chapitres suivants, le développement de la notion de la personnalité. Dans les premiers temps de la vie, chez le jeune être, page 188, « les réseaux du *sensorium* sont à peine « constitués, le développement biologique cérébral retarde sur celui de l'axe spinal, si bien « que c'est alors la vie automatique qui seule domine. » Cependant la notion de la personnalité est, chez l'enfant, aussi nette que chez l'adulte. Page 190 : « Ainsi les enfants, vers la « deuxième et la troisième année, alors qu'ils suivent un développement régulier, parlent « comme ils sentent. » Point : les enfants parlent à la troisième personne. Broussais, que M. Luys persiste à ne pas connaître, a parfaitement établi, en son cours de phrénologie (1), la notion de la personnalité. Cette notion qui, pour employer le style de l'école, est celle du *moi*, se développe comme toutes les notions réelles par le témoignage renouvelé des sens. C'est ainsi que par des sensations l'enfant apprend à se distinguer des être extérieurs, comme il distingue ceux-ci entre eux. Cela est d'autant plus sensible qu'ils parlent d'eux-mêmes, ainsi que je l'ai fait remarquer plus haut, à la troisième personne, comme ils le feraient d'un objet extérieur. Ce n'est que plus tard, quand l'esprit d'abstraction a pris chez eux un développement suffisant, qu'ils substituent le pronom personnel à leur individu. Voilà pourquoi un aliéné croit ne plus exister quand il arrive à un état *anesthésique* qui ne lui permet plus de sentir par le toucher sa propre personne : s'il peut alors se faire illusion et dire, par exemple, qu'il est de bois, c'est parce qu'il ne se sent plus. Un aliéniste devrait connaître l'explication que donne Broussais de tous ces phénomènes pathologiques ou normaux.

Livre II. — Nous voici à la genèse des idées. Cette genèse des idées est curieuse; si curieuse que, volontiers, on quitterait l'analyse du livre pour s'attacher à l'étude du cerveau de l'auteur. Aimez-vous les métaphores? On en a mis partout.

Chapitre 1er, page 197 : « C'est là — dans les régions de l'activité psychique et de l'activité « intellectuelle — c'est là que ces mêmes incitations sensorielles, une fois incarnées dans la « cellule vivante, se perpétuent en tant qu'incitations persistantes, pour devenir comme des « souvenirs durables de l'impression première qui leur a donné naissance. C'est là qu'elles « se reposent, dans les replis infinis de la sphère psycho-intellectuelle, qu'elles vivent tou- « jours *alertes*, toujours *brillantes*, comme des réserves fidèlement conservées du passé de « notre esprit et de nos émotions. » Puis nous aurons « les irradiations du monde extérieur « primitivement imprégnées en nous », et encore « les greffes adventives implantées dans « notre substance. » Page 199 : « C'est ainsi qu'en raison même de la mise en activité de la « cellule nerveuse avec tous ses attributs intrinsèques et extrinsèques, l'ébranlement senso- « riel qui s'est imprimé en elle y est devenu une *idée*, c'est-à-dire un souvenir de l'objet « absent. » Quant à la précieuse faculté qu'on nomme l'imagination, quant à l'abstraction, il n'en est pas question. A quoi bon? Les cellules du *sensorium* en liesse donnent lieu à tous ces phénomènes.

Au cours du chapitre II on trouve la genèse du *bien* et du *mal*. C'est toujours le même procédé : des sensations transformées par le *sensorium*. Page 203 : « Ce mot, *être bien*, caracté- « rise un état spécial de notre *sensorium*, une tonalité propre à la sensibilité qui est désirée « de tout le monde, et qui devient par cela même une manière d'être spécifique du *sensorium*, qui « se fixe et se perpétue en nous comme un souvenir, comme une espérance. C'est une sorte « de sentiment spécifique, une sorte de sentiment étalon auquel nous rapportons la plupart « des impressions qui viennent se réfléchir en nous; — si bien que, par extension, la notion « du bien-être de nos nerfs sensitifs flattés, devient insensiblement subjective pour se trans- « former en notion du bien. » Et, bien entendu, « ce qui nous fait *mal*, met notre *sensorium* « dans des conditions tout autres. » Et le bien et le mal moraux, comment s'en déduisent-ils? et la justice? et la responsabilité? Je fais ces deux hypothèses : un médecin — cela s'est vu — sacrifie sa vie pour sauver celle du malade, quel qu'il soit; un autre médecin — par impos-

(1) J'ai cité naguère un long fragment d'un Mémoire que Broussais a présenté à l'Institut (5 octobre 1838) huit jours avant sa mort. C'est une œuvre des plus remarquables. — Voir dans la *Philosophie positive*, Stupuy : *M. Cousin et l'éclectisme* (année 1871).

sible — refuse ses soins à un blessé par esprit de parti; tous deux ont subi un état spécial de leur *sensorium* : l'acte de dévouement du premier et l'acte de férocité du second auront donc, de par le sensorium, la même valeur? Eh bien, non! mille fois non! Il y a autre chose qui nous fait considérer, non sans raison, le premier acte avec admiration et le second avec dégoût. Ce quelque chose-là, M. Luys ne le sait pas. Ah! combien il est éloigné du *Système de la nature* qui nous dit que ce que l'homme va faire est toujours une suite de ce qu'il a été, de ce qu'il est, de ce qu'il a fait jusqu'au moment de l'action (1)! Combien il est éloigné d'Auguste Comte qui nous dit que la nature morale se divise en deux parts : l'une formée des penchants égoïstes, l'autre formée des penchants qui ont autrui pour objet, et que M. Comte, par un heureux néologisme, a nommés penchants *altruistes* (2)! Combien il est éloigné de M. Robin, qui nous dit que subordonner le plus possible les mauvais instincts ou instincts égoïstes, aux bons ou altruites, est ce qui constitue ce qu'on doit appeler le développement de la morale (3)! Sans doute, c'est une impression toute physique qui est ici le point de départ; mais, comme la notion du *moi*, cette autre notion du bien et du mal suppose l'intervention de l'intelligence sans laquelle le trouble ou la satisfaction n'existeraient pas, puisque nous ne pourrions rapporter le bien ou le mal à sa véritable origine. Que si M. Luys a senti cela, il l'a, dans son langage figuré, singulièrement mal rendu. Et puis (p. 205) voici que la délicatesse morale est en raison de la finesse de la peau : « La perfection du toucher devient en quelque sorte une seconde vue qui fait sentir et « *voir* à l'esprit « des finesses qui échappent au commun des hommes et constituent une qualité de premier « ordre, le *tact moral*. » Voilà qui est rigoureux quand on rapporte tout à la sensation.

Le *jugement*, au chapitre III, est défini : « L'opération principale de l'activité cérébrale, en « vertu de laquelle la personnalité *humaine* — je souligne le mot — en présence d'une inci- « tation du monde extérieur, soit d'ordre physique, soit d'ordre moral, exprime sa manière « d'être. » De la notion du bien et du mal, selon M. Luys, il suivait tout à l'heure que tous les actes sont bons; de sa définition du jugement il suit que tous les jugements sont vrais. Quoi! faut-il donc un effort de génie pour comprendre que le jugement n'exprime pas la *manière d'être* de la personnalité, mais bien sa *manière de concevoir*, d'apprécier le monde extérieur? Quant aux trois phases (p. 229) en lesquelles il plaît à l'auteur de décomposer l'action de juger, c'est du pathos tout pur. Les voici : 1° Une phase d'incidence pendant laquelle l'incitation extérieure vient impressionner le *sensorium* et susciter la mise en activité de la personnalité consciente. » L'impression sensorielle fournit les éléments du jugement, mais c'est un intérêt bon ou mauvais qui le provoque. *Bien voir, bien juger*, affirme M. Luys, sont synonymes; c'est inexact, si bien voir consiste à bien regarder. 2° « Une phase intermé- « diaire pendant laquelle la personnalité saisie, impressionnée, développe ses aptitudes « latentes et réagit d'une façon spécifique. » Le *sensorium* en émoi (p. 230) est une étrange expression si le *sensorium* ne fait qu'emmagasiner les impressions extérieures. Cette seconde phase devrait être la première. C'est la personnalité éveillée qui cherche au dehors des renseignements. 3° « Une phase de réflexion, enfin, pendant laquelle le processus, continuant son « parcours dans la trame cérébrale, s'exporte au dehors en manifestations phonétiques ou manuscrites coordonnées. » Voilà bien des images pour dire une chose fort simple, à savoir: que toute conception doit se traduire par une expression plus ou moins appropriée.

Plus loin, M. Luys, après avoir donné acte que la science est la même en tous lieux, nous apprend que les opinions scientifiques n'émanent que de la sphère intellectuelle sans s'adresser aux régions émotives ni susciter les moindres passions : ce qui est faux, puisque toute conception, fût-elle simplement mathématique, est déterminée par un intérêt quelconque. Puis, revenant sur le sens commun, il persiste à le tenir pour « des manières de sentir communes. » Eh bien! je le répète, le sens commun ne consiste pas dans un fond de vérités communes; c'est un acte d'intelligence dont tout le monde est susceptible, et qui s'exerce sur les faits communément acceptés.

---

(1) *Système de la nature*, chap. XI.
(2) Littré. *Théorie de l'homme intellectuel et moral.*
(3) Robin. *Éléments de physiologie.*

C'est surtout dans les perturbations que subissent les opérations du jugement qu'on s'aperçoit que le jugement est le plus ordinairement provoqué par un intérêt. Que cet intérêt soit très-pressant, qu'il ne nous laisse pas le temps de recueillir des renseignements extérieurs, de les contrôler les uns par les autres, nous porterons des jugements faux. Le cas de l'halluciné ne détruit pas cette règle, puisque l'hallucination ne s'est manifestée tout d'abord qu'à la suite d'une vive stimulation affective. Quand l'image hallucinatoire se reproduira spontanément, il est certain qu'elle pourra à son tour éveiller un intérêt quelconque et susciter un acte de jugement ou d'appréciation; mais nous sommes ici dans un cas tout exceptionnel. Qu'un fou ait intérêt à transformer une scène extérieure, à apprécier suivant sa passion une situation quelconque, il arrivera toujours à faire coïncider ce qu'il désire avec la réalité. C'est donc l'intérêt qui est le mobile déterminant et premier de tout jugement.

Livre III. — *Processus de la motricité.* — Page 245 : « Une fois sur leurs décours, les pro-« cessus de l'activité cérébrale prennent deux routes différentes, suivant les conditions « variables de réceptivité du milieu cérébral où ils se développent; suivant les individus et « suivant leur manière de sentir. » Les processus de l'activité retentiront sur les phénomènes intérieurs de la vie végétative ou sur ceux qui nous mettent en rapport avec l'extérieur.

Mais qu'est-ce qui commande la motricité? D'où vient-elle? Par quelle voie se transmet-elle à l'organisme? Qu'on ne perde pas de vue que les cellules corticales, la première couche, du moins, est consacrée au *sensorium* et la seconde à la motricité, et qu'il ne semble rien rester dans le cerveau pour les centres affectifs qui commandent le mouvement. Mais l'auteur du *Cerveau et de ses fonctions* ne s'arrête pas à cela : les cellules des diverses couches cérébrales peuvent acquérir, suivant les exigences des cas, des propriétés nouvelles. C'est ainsi que certaines lentilles célèbres se transformaient au besoin en perles précieuses.

Qu'on lise attentivement le chapitre Ier de ce livre. — Répercussion du processus de la motricité sur les phénomènes de la vie végétative, — et l'on verra si M. Luys a fait autre chose que de rappeler les phénomènes eux-mêmes; il est dans une perpétuelle illusion sur la portée de ses procédés de raisonnement. Et quelle singulière genèse que celle de la volonté! Il est vrai que M. Luys lui accorde à peine une page. Ce phénomène, qui met en jeu tout l'encéphale, ne méritait-il pas un plus grand examen? Non : la volonté naît du choc de la sensibilité en émoi et de la réaction spontanée du *sensorium*. C'est simple et pittoresque. Mais pourquoi M. Luys ne le définit-il jamais, ce *sensorium* à tout faire?

Je me trompe. Au chapitre II et dernier, le *sensorium*, sorte de vase en terre, se prête à une *macération à froid* des impressions incidentes.

III

J'ai fini. Livre sans méthode, plein d'affirmations contradictoires, remplaçant à tout instant la pensée par la métaphore, expliquant — quand il explique — sans démontrer, oublieux ou — ce qui pis est — dédaigneux des travaux antérieurs ou contemporains, sur bien des points nous reportant en arrière, spécial à l'excès, étroit, arbitraire, entourant d'obscurités les vérités acquises au domaine commun ou, pour les placer dans son cadre, les détournant de leur portée réelle, le livre de M. Luys n'est autre chose qu'une certaine manière de voir propre à M. Luys, à savoir : que tout, dans nos opérations intellectuelles et morales, est le produit d'impressions transformées. C'est là un absolu. Et c'est un absolu d'autant plus dangereux que ses allures scientifiques peuvent quelquefois faire illusion. Un enseignement toutefois se dégage de cette œuvre, puisqu'on y voit clairement quel péril il y aurait à ce que l'étude de l'homme fût livrée aux purs anatomistes.

La critique a été vive et le jugement paraîtra peut-être sévère : je ne regrette ni le jugement ni la critique. L'étude du cerveau touche à des questions si hautes, il est si urgent que la réalité soit enfin établie, les fausses doctrines à cet égard ont eu et auraient encore des conséquences d'une telle gravité qu'on ne saurait apporter trop de rigueur à la bonne et efficace direction de cette étude. De quoi s'agit-il, en effet? Il s'agit de démontrer à l'homme délivré

du joug théologique, non qu'il est le jouet de son organisation sur laquelle il ne peut rien, mais qu'il a en lui les mobiles de sa misère et de sa grandeur, la possibilité de s'améliorer et, par conséquent, le secret de ses destinées. Il importe de ne pas laisser de nouvelles superstitions, fussent-elles purement matérielles et terrestres, s'établir. Le bonheur indivuel et l'avancement collectif sont ici grandement intéressés. L'avenir, dit-on de tous côtés, appartient à la science. Et cela est vrai. Mais, précisément parce que cela est vrai, il convient que ceux qui la professent prennent souci des grands intérêts dont ils ont charge.

Broussais, en son simple et beau parler, s'écriait naguère : « Nous ne ferons pas à la jeu-« nesse française l'injure de croire qu'elle puisse être entièrement séduite par le langage « ampoulé des kanto-platoniciens. Le bon sens qui la distingue la préservera sans doute. « Mais elle peut être éblouie par le cliquetis de mots qui retentit de toutes parts à ses « oreilles, et celle des écoles de médecine peut être surprise de voir qu'on parle d'introduire « ce jargon stérile dans le sein même de la Faculté, pendant qu'on en repousse, avec tant « d'opiniâtreté, la méthode claire et précise de la doctrine physiologique. Nous voulons « essayer de leur dévoiler cette énigme, de leur faire bien sentir la dignité de la science « qu'ils cultivent, et de prouver définitivement à tous les hommes qui ont consacré les plus « belles années de leur vie aux études anatomiques, physiologiques et pathologiques, que la « science qu'ils ont si laborieusement acquise n'est et n'aurait jamais dû être tributaire de la « métaphysique; qu'elle ne peut rien tirer d'elle, et qu'au lieu d'en recevoir la loi, elle doit « seule la lui donner (1). »

Certes, je n'accuse pas M. Luys d'être un kanto-platonicien. Mais je lui reproche d'introduire, tout en se déclarant physiologiste et non sans un cliquetis de mots, des idées qui, pour être autres, ne sont ni moins hasardées ni plus démontrables. H. Stupuy.

RAPPORT

Présenté au Conseil municipal de Paris, par M. Ch. Lauth, au nom de la 6e Commission, sur un projet de traité à passer pour l'exploitation de la voirie de Bondy.

Cette question des vidanges, si importante au point de vue de la salubrité publique, est intéressante à divers titres pour les lecteurs du *Moniteur scientifique*, car elle touche non-seulement à de graves intérêts hygiéniques et industriels, mais aussi à des études et à des recherches qui sont intimement liées au développement de l'agriculture. M. Lauth, qui est un chimiste distingué, nous en parle avec compétence et autorité.

Dans tous les temps, — l'historique de la question en témoigne, — l'enlèvement des matières fécales et leur accumulation en divers dépôts ont été pour les administrateurs un sujet de sérieux embarras, pour les administrés un objet de plaintes légitimes; or, quels que soient les perfectionnements apportés jusqu'ici, se débarrasser de ces matières en les transformant en produits utiles, reste encore un problème qui est loin d'être résolu. Le rapporteur constate en effet que, dans la situation actuelle, « les bassins de Bondy sont absolument « remplis, » et aussi « que les essais de fabrication qui ont été tentés n'ont pas fait sensible-« ment diminuer leur niveau, de sorte que les 1.000 ou 1,200 mètres cubes de vidanges qui « sont portés toutes les nuits au dépotoir de La Villette sont refoulés à Bondy, d'où on les « déverse dans la Seine. » Un pareil état de choses, dit avec raison M. Lauth, ne peut continuer.

Deux systèmes sont en présence : celui de l'*écoulement* et celui de l'*enlèvement;* tous deux présentent des inconvénients. M. Belgrand, directeur des eaux et égouts de Paris, est partisan de l'*écoulement;* M. Lauth lui oppose ce qui se passe en Angleterre : « Le professeur « Odling a affirmé que « les irrigations produisaient des fièvres intermittentes dans les loca-

(1) *De l'irritation et de la folie.* Préface, 1828.

« lités environnantes. » « Un grand nombre de médecins ont établi que les épidémies de « fièvres typhoïdes, en Angleterre, n'ont pas eu d'autres causes. » Les *Annales d'hygiène* de 1875 rapportent à cet égard des faits caractéristiques observés par le docteur Buchanan. Quant à l'*enlèvement* : l'odeur qui empoisonne les rues dans lesquelles on procède à la vidange d'une fosse, le tapage nocturne auquel cette opération donne lieu, l'accumulation des matières dans les voiries et, par suite, l'insurmontable puanteur qui s'en exhale, enfin l'infection des cabinets d'aisances, sont autant de maux dont souffre la population.

C'est à la défectuosité des deux systèmes que le rapport cherche à parer.

Et tout d'abord il étudie ce qui se pratique ailleurs, soit à l'étranger, soit en nos villes de province. Deux procédés entre autres, l'un que le docteur Liernur a fait accepter en Hollande, l'autre que MM. Talard et Jeanty emploient à Reims, méritent d'être signalés.

Procédé du docteur Liernur. — « Le but de Liernur, — disent les *Annales d'hygiène publique* « (1876) et le rapport, — est d'enlever les déjections humaines à l'état frais pour les livrer à « l'agriculture avant qu'elles aient eu le temps de se décomposer et de perdre ainsi leur effi- « cacité comme engrais.

« A Amsterdam, la ville s'est d'abord chargée d'installer à ses frais la canalisation pneu- « matique dans une des plus vieilles rues, la *fokke Simonsz-Straat;* puis en a muni un groupe « d'habitations ouvrières de la Société Bowkas, situé en dehors de la *Singelgracth* (fossés des « anciennes fortifications). Au 1er mai 1873, la canalisation s'étendait à 8 hectares occupés par « 4,000 habitants appartenant aux diverses classes sociales.

« Les cuvettes des cabinets communiquent par des branchements souterrains de fonte « avec le canal de la rue qui vient s'aboucher dans un réservoir de tôle hermétiquement « clos et placé au-dessous du sol, à l'extrémité de la rue. A côté du réservoir se trouvent » une machine locomobile portant une pompe pneumatique et un tender-chaudière égale- « ment monté sur roues.

« Locomobile et tender sont amenés sur place par des chevaux. La vidange s'opère de la « façon suivante : Un tuyau en caoutchouc met en communication le réservoir avec la ma- « chine pneumatique. L'air aspiré du réservoir passe dans le foyer de la chaudière qui en « brûle les particules odorantes. Lorsque le manomètre indique un degré de raréfaction suf- « fisant dans le réservoir, on ouvre le robinet qui sépare ce dernier de la conduite de la rue, et « aussitôt le contenu de toutes les latrines du groupe de maisons afflue dans le réservoir par « le réseau de canaux. Puis, de la même façon, on fait communiquer le tender d'une part « avec la locomobile, c'est-à-dire avec la pompe, de l'autre avec le réservoir. Le vide une « fois fait dans la chaudière, les matières du réservoir y sont aspirées. L'introduction des « vidanges dans le réservoir d'abord, puis dans le tender s'opère, en quelques minutes, sans « choquer ni la vue ni l'odorat. — Le dépotoir est situé à l'est, non loin du marché aux bes- « tiaux. On y conduit les tenders remplis de vidanges qu'on transvase encore, à l'aide de la « pression atmosphérique, dans un vaste réservoir hermétiquement clos, élevé sur un sou- « bassement en maçonnerie. Ce réservoir est muni d'une série de robinets servant à remplir « des tonneaux à pétrole qu'un navire transporte dans la mer de Haarlem, où les matières « fécales sont utilisées par l'agriculture.

« Les médecins hollandais se sont unanimement prononcés en faveur du système de Lier- « nur; les tonnes mobiles sont seules concurremment recommandées. »

Procédé Talard et Jeanty. — « MM. Talard et Jeanty ont un système de vidange de jour à la « vapeur, qui consiste à aspirer les matières dans des tonnes en tôle, de 3 mètres cubes, dans « lesquelles le vide est fait sur place, au moyen d'une petite locomobile; l'agencement des « diverses parties de leur système est fort ingénieux; l'opération se fait avec une propreté et « une rapidité qui ne laissent rien à désirer; au point de vue de l'hygiène, le système est « également très-recommandé, car les gaz méphitiques qui se dégagent de la tonne sont di- « rigés sous le foyer de la locomobile où ils sont décomposés par la chaleur. » Une délégation de la 6e Commission s'est rendue à Reims pour assister aux opérations, et le rapport constate qu'elle a été frappée des avantages nombreux que présente le système de MM. Talard et Jeanty.

Pour la nouvelle concession à obtenir, nombre de propositions ont été soumises au conseil municipal de Paris. Aucune n'a été acceptée, et cela pour des raisons qu'il serait trop long d'énumérer ici. Cependant le rapport donne, sur les propositions de M. Knab *et la Société générale d'épuration et d'assainissement des villes*, des détails curieux dont voici le résumé :

Au printemps dernier, M. Knab offrit à la ville d'installer à la voirie un appareil de décantation dans lequel les eaux vannes, additionnées d'une dissolution chlorhydrique de phosphates de chaux devaient être dépouillées *non-seulement de toutes les matières solides en suspension, mais encore de la matière organique en solution*, de manière que les eaux pussent être chaque jour envoyées à la Seine, tout en leur conservant toutes leurs qualités pour la fabrication du sulfate d'ammoniaque. La ville accepta d'urgence. Malheureusement, par les analyses faites au laboratoire de l'École des ponts et chaussées, l'épuration des eaux soumises au traitement de M. Knab fut reconnue imparfaite. Dans ces conditions, M. Knab s'occupa de perfectionner son système, et, après avoir atteint de meilleurs résultats, il rétrocéda ses droits à la Société générale d'épuration et d'assainissement des villes, laquelle obtint du préfet la concession de la voirie pour une période de quinze ans. Les appareils comprennent, disent les inventeurs :

Un réservoir fermé où débouche la conduite de l'arrivage, un récipient, siége de la réaction chimique, plusieurs cuves à décanter, des générateurs, un triple effet d'évaporation dans le vide, des condenseurs tubulaires. La marche de l'opération est facile à suivre :

Dans les réservoirs, les matières lourdes se déposent, les liquides s'écoulent. — Dans le récipient, les liquides sont saturés d'acide sulfurique ; une réaction chimique se produit alors : l'acide, après avoir précipité en les déshydratant les matières organiques en suspension, transforme en sels fixes, en sulfates, les sels volatils d'ammoniaque et les sels de potasse ; l'acide phosphorique est mis en liberté. — Les liquides achèvent leur décantation en traversant les cuves et vont alimenter les générateurs ; sous l'action directe du feu, l'ébullition commence, les liquides se vaporisent ; leur densité augmente progressivement ; ils marquent, quand on les retire, 4 degrés à l'aréomètre Baumé. — Dans l'appareil à triple effet, la vapeur des générateurs se condense, échauffe les tuyaux. Sous l'action du vide produit, l'ébullition continue ; la densité des liquides atteint 20 à 25 degrés. — Les vapeurs du triple effet recueillies par les condenseurs tubulaires restituent au liquide à évaporer leur chaleur latente de vaporisation. L'eau sort limpide des condenseurs ; elle ne contient ni sels ni matières organiques ; l'ammoniaque, l'acide phosphorique, la potasse, sont retenus. Les gaz des foyers servent à la cristallisation des eaux-mères. Un four hermétiquement clos opère le dessèchement rapide des substances lourdes et des matières précipitées : les boues sulfuriques. Tout le traitement se fait en vase clos. — Vingt-quatre heures suffisent à la vaporisation de l'arrivage quotidien ; les vingt-quatre heures écoulées, les matières de vidange n'existent plus ; il reste uniquement : 1° des engrais solides ; 2° de l'eau distillée. (*Rapport*, p. 38 et 39.)

Cependant, malgré la simplicité du procédé, les résultats annoncés furent contestés par les ingénieurs de la ville, et de nouvelles analyses durent être faites par M. Boutmy, chimiste expert près le tribunal de la Seine. D'après ces analyses, « le produit désigné sous le nom de « *Poudrette des dépôts d'eaux vannes acidifiées* renferme environ 4.4 pour 100 d'azote (estimé « généralement à 2 francs le kilogramme) et 1.80 pour 100 d'acide phosphorique (estimé gé- « néralement à 80 centimes le kilogramme). »

Quoique le procédé de la *Société d'assainissement* paraisse plein d'avenir, il n'a pu être adopté par trois motifs : 1° parce que M. Knab n'a pu, selon son engagement, traiter et purifier tout l'arrivage journalier ; 2° l'appareil devait évaporer 300 mètres par jour, et, en réalité, il n'en évapore pas 100 ; 3° les eaux provenant de l'évaporation devaient être chimiquement pures, et l'analyse de M. Boutmy donne les chiffres ci-après :

Eau	999.370
Hydrogène sulfuré libre	0.033
Ammoniaque	0.127
Acide sulfurique	0.020
Chlore	Traces.
Autres principes (par différence)	0.450

La quantité d'hydrogène sulfuré renfermée dans ces eaux représente 66 kilogrammes par

jour pour 1,000 mètres cubes; or, l'envoi en Seine d'une pareille proportion d'un gaz aussi toxique entraînerait de graves inconvénients.

Le Rapport propose donc au Conseil d'autoriser la Ville à traiter avec l'ancienne Compagnie Lesage, représentant cette fois le syndicat des vidanges, en se réservant le droit d'imposer aux concessionnaires tels perfectionnements qu'elle jugera utiles. Dès à présent, le traité leur imposerait les améliorations suivantes : 1° *Destruction des gaz odorants :* « De quelque « manière que la vidange soit opérée, la combustion ou l'absorption chimique des gaz déga- « gés dans les diverses opérations est strictement obligatoire ; » 2° *Suppression des pompes à bras :* La Compagnie ne pourra se servir que du système dit *atmosphérique*, ou d'un nouveau système dans lequel les matières seront extraites par des pompes aspirantes et foulantes mues automatiquement; la tranquillité des rues est ainsi garantie dans une large mesure; 3° *Suppression des tonnes en bois :* Les tonnes en bois, dont l'aspect est repoussant, dont les douves mal jointes laissent suinter un liquide infect, sont supprimées; on les remplacera par des tonnes métalliques suspendues et peintes en couleur claire, de façon à ce que leur état de propreté puisse toujours être constaté.

Quant au traitement des matières, voici les conditions générales auxquelles il devrait être satisfait :

Les matières seront mises en fabrication au fur et à mesure de leur arrivage et ne pourront, sous aucun prétexte, donner lieu à ces accumulations qui sont l'origine de toutes les difficultés actuelles;

Les eaux résiduaires seront complétement désinfectées et elles s'écouleront hors des usines dans des conditions telles qu'on en puisse vérifier la nature;

Comme il est essentiel qu'elles ne renferment plus de matières fermentescibles, elles ne devront pas contenir à leur sortie de l'usine plus de 0^{gr}.300 d'azote par litre; on évitera ainsi les réclamations des riverains de la Seine, et le problème de l'assainissement de notre fleuve sera singulièrement facilité;

La dessiccation des matières solides à air libre sera interdite, et tous les gaz provenant de la fabrication seront dirigés sous les foyers des usines où ils seront brûlés;

L'ensemble de la fabrication sera analogue au système adopté dans les usines de la Compagnie Lesage, de Billancourt et de Maisons-Alfort, système qui sera considéré comme le *minimum* à exiger au point de vue hygiénique. (*Rapport*, p. 54 et 55.)

Quel est ce système?

« Les matières amenées en face des usines par les bateaux-transports où les tonnes de « vidanges vont se déverser dans l'intérieur de Paris, sont aspirées par une pompe à vapeur « qui les dirige directement dans les bassins de décantation; lorsque les solides se sont dé- « posés, on pompe la partie liquide riche en sels ammoniacaux et on la fait parvenir à la partie « supérieure de colonnes de distillation où elle est soumise à l'action de la chaleur; sous « cette influence, l'ammoniaque et ses combinaisons se dégagent; on les recueille et on les « dirige dans l'acide sulfurique qui les neutralise; les dissolutions de sulfate d'ammoniaque « sont évaporées jusqu'à cristallisation. La Compagnie Lesage n'utilise pas jusqu'à présent « de chaux dans le traitement des eaux ammoniacales; ses eaux résiduaires renferment donc « une quantité assez considérable d'azote qu'elles ne pourront plus contenir dorénavant.

« Quant aux matières solides, elles sont, après une double décantation, amenées dans un « vaste hangar clos de toutes parts, où la dessiccation doit s'opérer; la partie inférieure de « ce hangar repose sur un lit de béton; elle forme un vaste réservoir séparé en compartiments par des cloisons en brique sur lesquelles vient s'appuyer un plafond en plaques de « fonte; la dessiccation s'opère sur les plaques, et on utilise pour l'opérer les eaux vannes « traitées au moment où elles s'écoulent des colonnes; elles possèdent à ce moment une « température de 80 degrés environ; en les faisant circuler sous les plaques de fonte, elles « abandonnent leur chaleur aux matières pâteuses, et celles-ci sont peu à peu amenées à un « état voisin de la siccité; pour éviter toute perte d'ammoniaque, on les additionne *de* « *cendres de Picardie* (mélange de sulfate de fer et de sulfate d'alumine).

« Si cette dessiccation s'opérait à l'air libre, elle répandrait dans l'atmosphère une odeur « infecte et pénétrante; aussi les bassins sont-ils recouverts d'un plancher en bois herméti-

« quement clos, et tous les gaz, ainsi que la vapeur d'eau, sont aspirés sous les chaudières « de l'usine où ils sont détruits.

« A l'usine de Maisons-Alfort, le traitement chimique fonctionne concurremment avec « l'utilisation directe en agriculture; une ferme importante est jointe à l'exploitation et on y « consomme les eaux résiduaires, ainsi qu'une partie des matières fraîches. »

Quant à Bondy, la Compagnie Lesage y appliquerait son système, et les installations nécessaires devraient être terminées dans le délai d'un an.

A coup sûr, quoique laissant encore beaucoup à désirer, ces améliorations auraient une réelle valeur. Nous ferons toutefois une observation. Le rapport constate que, si depuis longtemps déjà la désinfection des matières a été imposée à la Compagnie, en fait « on ne désinfecte « guère. » Pourquoi? Parce que, dit le Rapport, ce sont les entrepreneurs de vidanges qui sont chargés de ce service, sous la surveillance d'agents de l'administration, *surveillance absolument illusoire;* or, les entrepreneurs de vidanges ont intérêt à ne pas désinfecter, d'abord à cause de la dépense qu'occasionne l'emploi du réactif, ensuite à cause des pertes d'ammoniaque que la désinfection, par les procédés prescrits, entraîne pour le fabricant de produits chimiques. Fort bien! On voudrait dès lors trouver dans le Rapport l'indication des mesures prises pour qu'à l'avenir la surveillance des agents de l'administration ne fût pas « *absolu- « ment illusoire.* » On n'y trouve rien d'effectif à cet égard.

Réponse de la Société d'assainissement au Rapport de M. Lauth.

Les conclusions de M. Lauth tendent, nous venons de le voir, à l'établissement d'un monopole en faveur de la Compagnie Lesage. La réponse de M. Bilange s'élève contre le principe du monopole : elle demande que l'exploitation de la voirie de Bondy soit mise en adjudication en stipulant dans le cahier des charges toutes les garanties nécessaires pour le meilleur traitement industriel possible.

M. Bilange examine d'abord le côté légal et administratif de la question, et il n'a pas de peine à démontrer, par le texte des lois et ordonnances, aussi par les arrêts de la Cour de cassation et du Conseil d'État, que la constitution d'un monopole au profit de la Compagnie Lesage, en même temps qu'elle supprime la liberté de l'industrie des vidanges, — chose contraire à la loi (1), — outrepasse la compétence du Conseil municipal. « Que deviendrait, dit « non sans raison la réponse, l'autorité des décisions du Conseil municipal si, ayant accepté « un projet de traité constitutif d'un monopole, ce traité était repoussé par un refus d'ho- « mologation du Gouvernement ou annulé par une décision judiciaire? Il y a là, en effet, une considération des plus graves,

Discutant ensuite les avantages qui, selon le Rapporteur, doivent résulter pour la Ville de l'acceptation du projet de traité avec la Compagnie Lesage, M. Bilange établit :

1° Que la désinfection avant la vidange, la suppression des pompes à bras et des tonnes en bois, la défense de déverser à l'égout, etc., peuvent être obtenues par la simple application des ordonnances de police actuellement en vigueur;

2° Que le déversement à la Seine des eaux résiduaires des usines de la Compagnie Lesage et de quelques voiries particulières peut être interdit, à la condition que la voirie municipale de Bondy soit soumise à la même interdiction;

3° Que la voirie de Bondy peut être transformée, sans que l'industrie de la vidange cesse d'être libre, par l'acceptation des propositions de la *Société d'assainissement* qui sont plus favorables que celles faites par la Compagnie Lesage;

4° Que la redevance annuelle de 1 million sera acquise à la Ville, soit qu'elle traite avec la Compagnie Lesage, soit avec la *Société d'assainissement*, avec cette différence que si la concession de Bondy est faite à cette dernière Société, la population parisienne n'aura à subir aucune augmentation sur le tarif actuel des prix d'extraction des vidanges;

(1) « L'industrie de la vidange est libre » (Loi du 2 mars 1791, art. 7).

5° Que la Ville a intérêt à traiter avec la *Société d'assainissement* qui offre de payer pour le stock de matières à Bondy, la somme de 1.500.000 francs, tandis que la Compagnie Lesage en demande l'abandon gratuit.

Puis, après avoir combattu une à une les raisons qui ont empêché la Commission d'accepter les propositions de la *Société d'assainissement*, et montré quels sacrifices ont été faits par cette Société, — elle a dépensé depuis un an, à Bondy, 910.960 fr. 26 c. : — quel a été le succès de ses efforts — de l'aveu du Rapport, l'appareil à triple effet peut-être rémunérateur. — M. Bilange aborde la question capitale, à savoir la durée du traitement des matières et les résidus obtenus par les deux sociétés en présence. Nous croyons devoir mettre en entier sous les yeux de nos lecteurs, à cause de l'intérêt qu'il présente, le tableau comparatif que la réponse donne à ce propos :

DURÉE DU TRAITEMENT.

Compagnie Lesage.

Les matières seront mises en travail immédiatement à leur arrivée et le cube total des matières en dépôt ne dépassera pas le cube de l'arrivage de *quinze jours* (Cahier des charges, art. 9.)

Société d'assainissement.

Les matières seront à leur arrivée traitées par l'acide sulfurique, décantées à chaud et évaporées ; dans les *vingt-quatre heures* il ne restera plus que des engrais riches et de l'eau distillée (Proposition de la Société).

RÉSIDUS.

Compagnie Lesage.

Les eaux provenant du traitement ne pourront être écoulées en dehors des usines avec une teneur en azote supérieure à 300 milligrammes par litre, *sauf interdiction par la préfecture de police des moyens nécessaires pour arriver à ce résultat* (Art. 9. Cahier des charges).

Les procédés à employer sont si peu définis que le cahier des charges a cru devoir prévoir le cas où ces procédés seraient plus insalubres que les matières de vidange elle-mêmes ! Et si le préfet de police interdit l'emploi des procédés de la Compagnie Lesage, qu'en adviendra-t-il ?

En outre des 0.300 d'azote tolérés par le cahier des charges, les eaux résiduaires de la Compagnie Lesage contiendront toutes les matières solubles et une grande quantité de matières entraînées.

Les matières solubles seront au minimum :

Acide phosphorique	1.2212
— chlorhydrique	2.4471
— sulfurique	0.6161
Soude et potasse	2.0814
Chaux	1.0431
Magnésie	0.0782
Acide carbonique	1.3771
	8.8642
L'azote	300
Résidu total	9.1642

Les eaux résiduaires de la Compagnie Lesage contiendront donc, au minimum, quinze fois plus de matières étrangères que celles de la *Société d'assainissement*. En réalité, cette proportion sera doublée par les matières entraînées, non dissoutes, qu'on ne peut pas chiffrer.

Société d'assainissement.

Les appareils installés à Bondy, dans les six mois, pour l'évaporation totale des matières

refoulées par le dépotoir municipal, ne rejetteront que de l'eau distillée. L'analyse de ces eaux (Rapport, page 44), a donné :

Hydrogène sulfuré.....	0.033
Ammoniaque.....	0.127
Acide sulfurique.....	0.020
Autres principes	0.450
	0.630

Or, les eaux du canal de l'Ourcq qui servent à la condensation contiennent elles-mêmes, résidu total : 0.590.

Il est intéressant d'ajouter que les 127 milligrammes d'ammoniaque par litre correspondent à 122 milligrammes d'azote, et qu'ainsi la *Société d'assainissement* est bien au-dessous de la tolérance de 300 milligrammes d'azote accordée à la Compagnie Lesage par l'article 9 du cahier des charges.

La conclusion de la réponse est celle-ci :

1° L'industrie de la vidange à Paris peut-être réglementée et tous les perfectionnements désirables obtenus sans qu'il soit nécessaire de la constituer en monopole ;

2° La voirie de Bondy peut être exploitée dans les conditions les meilleures au point de vue des procédés et la Ville peut en tirer un revenu d'un million sans qu'il soit nécessaire d'imposer à la population de Paris une surtaxe d'environ deux millions par l'élévation du tarif d'extraction des matières. »

On voit que la réponse n'est pas moins instructive que le Rapport.

Il ressort de cette discussion contradictoire que tout le monde est d'accord sur ce point qu'il y a urgence, urgence évidente au point de vue supérieur des intérêts de la population, à ce que la voirie de Bondy soit transformée dans un bref délai. Entre le rapporteur qui propose le traité constituant un monopole « comme une sorte de *nécessité fatale* », et la *Société d'assainissement* qui affirme que la « *concurrence libre* » peut seule réaliser le progrès attendu, c'est au Conseil municipal élu à décider.

Décision du Conseil municipal. — Après une discussion des plus vives, le Conseil municipal, repoussant le projet de la Commission, a décidé par 46 voix contre 16 la mise en adjudication de la voirie de Bondy et l'étude d'un nouveau cahier des charges. H. S.

SUR LA PRÉPARATION DU THALLIUM

Par M. le docteur R. Nietski.

L'année dernière, le docteur S. Krause publiait (1) une méthode de préparation du thallium, basée sur une propriété qui aurait été observée par lui dans le chlorure de ce métal et qui consisterait en ce que ce chlorure, soumis à l'ébullition avec une solution de sulfate de sodium, se décomposerait, et formerait du sulfate de thallium et du chlorure de sodium.

Ayant moi-même préparé, dans ces derniers temps, de grandes quantités de thallium, j'ai tenu à répéter les expériences du docteur Krause ; leur vérification me semblait d'autant plus nécessaire que la réaction mentionnée ci-dessus m'avait paru douteuse, en raison de ce fait que, dans une solution de sulfate de sodium, le chlorure de thallium, qui est difficilement soluble, est précipité par les chlorures métalliques solubles.

J'ai préparé, ainsi que Krause le prescrit, une solution de sel de Glauber, portant 4 à 5 degrés à l'aréomètre Baumé ; j'y ai ajouté une quantité plus que suffisante de chlorure de

(1) Dingler, 1875, t. CCXVII, p. 223.

thallium et fait bouillir le mélange pendant un certain temps. De temps à autre on retirait une petite portion du liquide chauffé et l'on y dosait le thallium. Les premiers échantillons donnèrent 2.6 pour 100 de protochlorure de thallium, et cette quantité resta constante pendant toute la durée de l'ébullition. On filtra le liquide à chaud, et déjà, pendant cette opération, du chlorure de thallium se sépara en abondance, de sorte que, après le refroidissement, il n'y en resta plus en dissolution que 0.4 pour 100. Je repris ensuite la même expérience, mais en remplaçant la solution de sulfate de sodium par de l'eau distillée; la liqueur chaude renfermait 1.8 pour 100 de chlorure de thallium; refroidie, elle en donna 0.4 pour 100, comme dans l'expérience précédente.

Il ne saurait donc être question ici de la décomposition du chlorure de thallium, et si la solubilité a été plus grande dans l'expérience avec le sulfate de sodium, c'est là un phénomène analogue à celui que présente le plâtre, le sulfate de plomb, etc., dont la présence de certains sels augmente la solubilité.

Voilà pour le côté scientifique de la méthode. Au point de vue pratique, elle est moins sujette aux objections, car le chlorure de thallium se dissolvant dans le rapport de 2.6 pour 100, on peut toujours arriver à en dissoudre des quantités considérables, et sa séparation, par le refroidissement du liquide, ne nuit pas au procédé, vu que, même à l'état solide, ce chlorure est, comme le chlorure d'argent, réduit par le zinc dans les solutions acides.

La décomposition du chlorure de thallium par l'acide sulfurique est une opération désagréable, ainsi que Krause le fait remarquer avec raison. Aussi n'ai-je pas opéré de la sorte. Ayant pu profiter des dispositions d'une fabrique de carbonate de soude, je décomposai ce chlorure dans un creuset en fer émaillé placé dans le fourneau dans lequel se calcine le sulfate et à l'endroit où la calcination s'opère. Plus tard pourtant je choisis un autre procédé qui se rapproche de celui de Krause.

Le chlorure de thallium pouvant être réduit par le zinc sans être préalablement dissous, je le pris tel que je l'avais retiré des poussières; je l'arrosai avec de l'eau légèrement acidulée et je mis quelques morceaux de zinc dans le vase. Les portions en contact avec le zinc furent réduites en très-peu de temps, et, au bout de quelques jours, tout le thallium était isolé sous forme d'une masse spongieuse. On lava cette masse avec soin, et on la fit dissoudre dans l'acide sulfurique étendu et chaud; on sépara ainsi les métaux étrangers et autres impuretés qui restèrent à l'état solide. Grâce à ce procédé, j'obtins une solution concentrée et pure de sulfate de thallium; il me fut facile d'en retirer le sel par voie de cristallisation, et de ce dernier je pus isoler le métal par un courant galvanique ou par le zinc.

Je me suis toujours servi de préférence du courant électrique; ce procédé est moins commode, mais c'est le seul qui fournisse un produit parfaitement pur. Le zinc, dit *chimiquement pur*, renferme toujours des traces de métaux étrangers qui vont souiller le thallium. De plus, dans le traitement par le zinc, le thallium retient de petites parcelles de ce métal, dont on ne peut le débarrasser qu'en le faisant digérer longtemps avec de l'acide, ce qui fait qu'une partie de thallium se redissout.

J'ai réalisé la réduction du sulfate en procédant de la manière suivante : Dans la solution saline, j'ai placé un vase poreux en grès qui renfermait un rouleau de zinc amalgamé et de l'acide étendu. Un fil de cuivre épais, relié au zinc, plongeait dans la solution saline et s'enroulait en spirale sur la paroi extérieure du cylindre de grès. Avec un tel élément, j'ai pu, dans l'espace de vingt-quatre heures, obtenir 100 grammes de thallium métallique.

Dans le cours de ce travail, j'avais souvent besoin de pouvoir doser le thallium d'une solution avec rapidité. Cela me fit rechercher un moyen de dosage prompt et commode. A ce point de vue, j'ai trouvé que, en dissolution moyennement étendue, le thallium se laisse bien titrer au moyen d'une solution d'iodure de potassium. On verse cette dernière jusqu'à ce qu'elle cesse de produire un précipité. En agitant la liqueur, l'iodure de thallium qui s'est formé s'agglomère en une masse, à l'égal du chlorure d'argent, et se dépose, ce qui permet de déterminer avec une grande précision le moment de sa séparation complète.

Si les solutions sont très-étendues, il est bon de séparer tout le thallium au moyen d'un excès d'iodure de potassium, de verser dans une coupe le précipité isolé par le filtre, d'ajou-

ter de l'acide sulfurique et de chasser l'iode par évaporation. On dissout le résidu dans un peu d'eau, et l'on dose par l'iodure de potassium comme ci-dessus.

J'ai employé ce procédé spécialement pour apprécier la dose de thallium dans les poussières dont il s'agissait de le retirer.

Les analyses démonstratives que j'ai citées dans un travail précédent (1) fournissent la preuve des bons résultats obtenus par ce procédé de dosage.

Stolba (2) a également proposé une méthode pour préparer le thallium; mais, en supposan même qu'elle soit bonne, cette méthode n'est applicable que lorsqu'on emploie certains matériaux. Ceux sur lesquels j'ai opéré provenaient de la fabrique d'acide sulfurique de J. Curtius, à Duisbourg, laquelle brûle exclusivement des pyrites de Meggen. Dans quelques cas isolés, les poussières donnèrent environ 1 pour 100 de thallium; mais généralement on ne pouvait compter que sur 0.2 ou 0.25 pour 100. Mais ces matériaux contenaient toujours aussi de 40 à 60 pour 100 de sulfate de fer et souvent même de l'acide sulfurique libre. En épuisant ces corps par l'eau et en concentrant par évaporation, on obtient un liquide sirupeux qui est une solution fortement acide de sulfate ferrique, et dans laquelle, au bout de quelques jours, il se dépose des cristaux; ceux-ci ne sont formés que de sulfate de fer et ne renferment point de thallium.

Lorsqu'une solution de thallium n'en renferme que 1 à 1 $^1/_2$ sur 100 parties de matières solides, il est, à mon sens, extrêmement difficile d'isoler celui-ci par cristallisation; c'est pourquoi il me semble nécessaire d'admettre que les matériaux avec lesquels a opéré Stolba étaient exceptionnellement riches en thallium. Cependant l'évaporation de grandes quantités de liquide est toujours très-difficile et ne peut se faire dans des vases de fer, par suite de la présence d'une forte dose d'acide.

Préparation de la matière colorante de l'urine par l'hématine.

Par M. Hoppe-Seyler.

L'auteur a décrit, en 1871, une matière colorante obtenue par réduction de l'hématine, notamment par l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique sur la solution alcoolique de cette dernière. C'est une matière rouge brun, douée de reflets mordorés. L'auteur pensa immédiatement, d'après les bandes d'absorption de cette solution, que cette matière est identique avec l'urobiline de M. Jaffe, obtenue artificiellement par M. Maly par l'action de l'amalgame de sodium sur la bilirubine. Il a mis cette identité hors de doute, et en conclut que la matière colorante de l'urine résulte d'une réduction du produit de dédoublement de la matière colorante du sang; la bilirubine et la biliverdine représentent les termes intermédiaires de cette transformation.

CORRESPONDANCE

Paris, le 14 octobre 1876.

De la teinture en noir d'aniline. — Rectification.

Monsieur le docteur Quesneville, *directeur du* Moniteur scientifique.

Je lis dans votre estimable journal, en date du 1er octobre, un avis de M. Grawitz, informant les industriels qu'il est possesseur de brevets de teinture en noir d'aniline, et que d'après ces brevets, il entend se réserver exclusivement « la production sans aérage du noir

(1) *Archiv für Pharmacie*, november 1875.
(2) Dingler, 1874, t. CCXI, p. 323.

« d'aniline par la formation des sels doubles d'aniline à acides métallique, peroxydés par « les chlorates ou les chromates, de quelque manière que ces réactions soient mises en « œuvre, et que nul ne peut employer ses procédés sans avoir traité avec lui de leur exploi- « tation. » Il ajoute : « Les contrefacteurs seront poursuivis conformément à la loi. »

Veuillez, Monsieur le Docteur, à titre d'intéressé dans la question, me permettre de protester contre les prétentions de M. Grawitz, et de rappeler les nombreux brevets et les publications qui ont fait connaître les réactions mentionnées dans les brevets de M. Grawitz.

En 1865, j'ai breveté une méthode de teinture, par passages alternatifs en bichromate et sels d'aniline; à la même époque, M. Paraf Javal, de Thann, tentait d'opérer la teinture en bain plein à l'aide des mêmes réactifs.

Cette méthode fut abandonnée plus tard, car je crus reconnaître de sérieux avantages dans l'emploi d'un autre procédé que mes recherches m'avaient suggéré.

Ce dernier procédé fut breveté le 3 juin 1872 sous le n° 95,512 (antérieurement aux brevets Grawitz), par Jarosson et Muller-Pack de Bâle; j'ai fait alors valoir mes droits, que ces brevetés ont *régulièrement* reconnus.

Mon procédé mis en exploitation dans divers établissements du nord depuis 1867, consiste dans l'emploi de mélanges de sels métalliques, de sels d'aniline et de chlorate, qui opèrent l'oxdyation de l'aniline *en vase clos* et permettent de teindre sans aération. Après cette simple citation, M. Grawitz peut-il revendiquer exclusivement l'emploi des chromates, ou celui des sels métalliques mélangés avec les sels d'aniline, ou enfin celui des chlorates?

Je ne suis pas seul à m'être occupé de la teinture en noir d'aniline dans cette voie; je citerai M. John Lightfoot, dont les brevets sont connus :

MM. James Higgin, n° 73,054, brevet du 26 septembre 1866.
Jules Persoz, n° 77,607, brevet du 23 août 1867.
James Higgin, n° 84,185, brevet du 27 janvier 1869.
Godefroy et comp., n° 94,585, brevet du 19 mars 1872.
Tantin et Brière, n° 101,685, brevet du 7 janvier 1874.

Ces brevets indiquent les réactions qui font l'objet des revendications de M. Grawitz ; les publications faites dans les ouvrages suivants ne peuvent laisser aucun doute.

Pelouze et Fremy : *Traité de chimie générale*, t. VI, p. 291.

Girard et de Laire : *Traité des dérivés de la houille*, p. 624-628.

Bolley et Kopp : *Traité des matières colorantes artificielles*, p. 240-251.

Girardin : *Leçons de chimie élémentaire*, t. IV, p. 393-398.

Il suffit de lire les brevets de M. Grawitz, dont le premier, n° 105,130, *date seulement* de septembre 1874, le second, n° 105,554, de novembre 1874, et le troisième, n. 105,555, même époque, et les quatre certificats d'addition d'octobre 1874 à juillet 1876, parfois en contradiction avec le brevet principal, pour s'assurer que ses méthodes rentrent dans ce qui a été publié antérieurement sur le noir d'aniline en teinture, en impression ainsi que sur la production du noir précipité.

Mon intention n'est pas de contester à M. Grawitz le droit de prendre des brevets sous sa garantie, fussent-ils sans valeur; mais je me permettrai, malgré l'habileté de rédaction de ses réserves, de trouver excessives ses prétentions, quant à la revendication de ses droits de breveté et ses menaces de poursuites.

J'espère, Monsieur le docteur, que vous voudrez bien insérer cette lettre dans un de vos numéros. Mon but est de rétablir la vérité sur ce sujet, et de restituer à chacun la priorité de ses remarques et de ses recherches. *Suum cuique.*

Veuillez, etc. ALLAND.

A Monsieur le docteur QUESNEVILLE.

Paris, le 19 octobre 1876.

M. Théodore Château m'a fait l'honneur de m'envoyer un exemplaire de son *Étude historique et chimique sur la fabrication du rouge turc* qui a paru en entier dans votre journal.

Tout en rendant pleine justice au mérite qu'offre ce travail à plusieurs égards, j'ai cru devoir adresser à l'auteur, dans ma réponse, quelques remarques que je vous serai obligé de reproduire. Il m'a semblé, en effet, nécessaire de relever dans les appréciations de M. Château certains passages pouvant prêter à mon père, sur la question de la teinture en rouge d'Andrinople, des opinions en désaccord avec celles qu'il a émises dans son *Traité de l'impression des tissus*.

A la page 503, M. Château écrit ce qui suit : « Les expériences de M. Ed. Schwartz l'ont « même conduit à admettre que le corps gras doit se modifier à la surface du tissu pour s'y « fixer, opinion que M. Persoz ne partage pas. »

Je crains que ce passage ne rende pas d'une manière assez explicite la pensée de chacun des auteurs. Voici la vérité à cet égard : Tandis que M. Schwartz croyait indispensable que le corps gras se modifiât à la surface du tissu pour s'y fixer, mon père pensait que cette modification devait pouvoir s'effectuer aussi en dehors du tissu, dans des conditions encore à trouver.

A la page 968, je constate un *lapsus* qui a une portée plus sérieuse. Résumant l'opinion de mon père, M. Château dit qu'il attribue la modification du corps gras à l'action :

« 1° Des principes azotés contenus dans les matières excrémentitielles;

« 2° A l'action de l'air et de la chaleur solaire. »

Permettez-moi de vous faire observer que dans son Traité mon père n'a point parlé de l'action de la *chaleur solaire*. Les termes dont il s'est servi et que M. Château cite exactement à la page 967, sont les suivants : « Le soleil et la chaleur exercent une très-grande in- « fluence..... » Or, remplacer ces mots *le soleil et la chaleur* par *la chaleur solaire*, c'est dénaturer complétement la pensée de l'auteur; c'est, du même coup, supprimer, l'idée de *lumière* qu'il voulait faire ressortir et lui prêter d'une façon toute gratuite l'opinion qu'on ne peut pas avoir recours à des étuves.

Enfin, à la même page 968, M. Château ajoute :

« Remarquons aussi dans les conditions théoriques ci-dessus que M. Persoz s'exprime for- « mellement sur l'inutilité de l'alumine, opinion beaucoup trop radicale à notre sens et en « désaccord avec ce que démontre la pratique. »

En regard de cette appréciation, je reproduirai le texte même de la phrase qui l'a provoquée et que l'on trouve à la page 967 :

« D'après ce que nous avons vu, nous demeurons convaincu que si jamais on parvient à « préparer directement ce corps gras, on s'affranchira de l'emploi des mordants d'alumine. »

Il ressort de cette phrase :

1° Que mon père reconnaissait implicitement dans l'état actuel des choses la nécessité de l'emploi des mordants d'alumine; et, en conséquence, on ne peut pas dire que son opinion soit en désaccord avec la pratique;

2° Que, selon lui, on s'affranchira de l'emploi de ces mordants, si l'on parvient à préparer directement le corps gras modifié. Ainsi donc, l'inutilité de l'alumine serait absolument subordonnée à la découverte de la préparation du corps gras.

Comme on n'a pas encore réussi à préparer ce corps gras, et que, par suite, aucune expérience décisive n'a pu infirmer l'opinion de mon père, cette opinion conserve jusqu'à nouvel ordre toute sa valeur, et l'appréciation de M. Château me semble au moins prématurée.

Veuillez agréer, etc.

Jules Persoz.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

69816 Paris. — Typographie de Ve RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

420e Livraison. DÉCEMBRE Année 1876

AVIS

Nous prions nos Abonnés de la France et de l'étranger de vouloir bien faire renouveler leur abonnement pour 1877, le numéro de janvier 1877 devant paraître exactement au commencement de l'année.

Ceux de nos Abonnés qui désireraient la première année de l'*Annuaire complet* 1875-1876 (voir l'annonce sur la couverture du journal) sont priés d'ajouter au prix de leur renouvellement la somme de 2 fr. 50. Quant à ceux qui se sont déjà procuré cet *Annuaire* et qui ne l'ont pas complété par le *Supplément*, paru en octobre dernier, ils n'ont besoin d'ajouter à leur mandat que 75 centimes pour recevoir ce supplément. Dr Q.

SOMMAIRE

Pages.

Mémoire sur la préparation de la dextrine maltose (sucre de malt) **et sur l'usage de ce produit dans la brasserie**; par M. W.-G. Valentin. 1203

De l'action de l'extrait de malt sur l'amidon. Analyse d'un Mémoire de M. Cornelius O'Sullivan pour compléter le précédent..... 1218

Les derniers progrès de l'industrie chimique (suite des *Rapports d'Hofmann*)..... 1222

Le bore et ses composés ; par le docteur Ferd. Tiemann. — La fabrication de l'acide borique en Toscane; par M. le docteur Charles Kurtz..... 1236

Progrès de la fabrication de l'outremer; par M. le docteur Reinhold Hoffmann... 1240

Comptes-rendus des travaux étrangers; par M. E. Noelting..... 1246

Sur la phloréine, l'hématéine et la brésiléine ; par M. Rudolph Benedikt. — Sur trois pinacolines nouvelles; par M. A. Wischegradski. — Sur la décomposition du tétrachlorure de naphtaline ; par MM. F. Krafft et F. Becker. — Sur la dibenzamide; par MM. L. Barth et C. Senkofer. — Un nouveau mode de préparation de l'hydroquinone; par MM. P. Veselsky et J. Schuler. — Sur le noir d'aniline; par M. R. Nietzky... 1249

Sur la fonction analytique du foie. Dédoublement par hydratation; par M. le docteur Quinquaud..... 1254

Boussole à aimants circulaires de M. Duchemin. *Nouveaux Rapports*.. 1257

Pages.

Académie des sciences..... 1262

Séance du 23 octobre. — Remarques à l'occasion d'une critique de M. le docteur Boué, sur la théorie des trombes, par M. Faye. — Rapport de M. d'Abbadie sur les travaux de Francis Garnier, lieutenant de vaisseau. — Pension accordée à sa veuve. — Sur les applications industrielles du phosphure de cuivre et du bronze phosphoré; par MM. H. Ruolz et de Fontenay. — Sur la préparation industrielle de la nitro-glycérine; par MM. H. Boutmy et L. Faucher. — Rapport sur les expériences faites dans les Charentes avec les sulfo-carbonates; par M. Boutin. — M. Duchemin continue de présenter les rapports qui lui sont envoyés du ministère de la marine sur sa bousssole circulaire (voir p. 1257), mais les Académiciens sont trop hommes de terre pour s'y intéresser. — Sur l'appareil électrique de la torpille; par M. Ch. Rouget, etc., etc. 1262

Séance du 30 octobre. — Lettre de M. Hirn qui rappelle le passage du 9 octobre 1819, observé par M. Stark sur le soleil. — Sur une nouvelle lampe électrique imaginée par M P. Jabloschkoff. — Ventilateur des appartements, par M. Eugène Wery. — De l'influence de l'empoisonnement par l'agaric bulbeux sur la glycémie; par M. Oré. — De l'emploi de l'acide picrique dans le traitement des plaies; par M. E. Curie, etc., etc..... 1265

Séance du 6 novembre. — Sur une expérience devant être exécutée en vue de la destruction du Phylloxera; par M. Émile Blanchard. — M. Bouillaud donne des explications sur l'état des vignes dans les Charentes. — La protestation de M. Henri Sainte-Claire Deville contre le rapport de la Commission du mètre. — De l'efficacité des iodures contre l'intoxication saturnine; par M. Faure. — Sur les résultats produits par l'éclairage des ateliers de pose de photographie par la lumière violette; par M. D. Scotellari. — Sur un nouveau phénomène dynamomagnétique, par MM. Trève et Durassier. — Recherche de la fuchsine dans le vin; par M. E. Bouilhon, etc., etc. 1268

Séance du 13 novembre. — Réclamation de M. Bouillaud contre l'absence de ce que lui et M. Dumas ont dit sur les insectides dans la dernière séance. — M. J. Chéron réclame la priorité contre M. Curie sur l'emploi de l'acide picrique dans le pansement des plaies. — Sur l'acide angélique. Note de M. Demarçay contre M. Fitting. — Sur l'existence de l'asparagine dans les amandes douces; par M. L. Portes. — De l'influence des feuilles et des rameaux floraux sur la quantité de sucre contenue dans la hampe de l'agave; par M. Ballaud. — Sur un fer météorique très-riche en nickel; par MM. E. Guignet et G. Oxorio de Ameida. — Remarques de M. Daubrée à ce sujet.... 1269

Dosage de l'acide nitrique dans les substances organiques. Composition chimique de divers cotons-poudres; par MM. P. Champion et H. Pellet.... 1272

Coloration des vins par les matières colorantes dérivées de la houille; par M. Ch. Girard..... 1274

Sur l'acide glycéro-phosphorique et ses sels; par M. J.-L. Thudicum et C.-T. Kingzett..... 1278

De quelques réactions de la biliverdine; par M. J.-L.-W. Thudicum.... 1282

De l'action de l'alcool sur le cerveau; par M. Ch. Kingzett..... 1284

Sur un alcaloïde extrait du jaborandi; par M. Ch. Kingzett..... 1290

La trempe du verre..... 1292

Résidu de la fabrication de l'huile d'olives..... 1293

Banquet offert à M. Chevreul..... 1293

Papier imperméable..... 1294

Publications nouvelles..... 1294

MÉMOIRE SUR LA PRÉPARATION DE LA DEXTRINE MALTOSE

(SUCRE DE MALT)

ET SUR L'USAGE DE CE PRODUIT DANS LA BRASSERIE (1)

Par W.-G. VALENTIN, F. C. S.,
Du Collége royal de chimie, South Kensington.

Les conférences de Cantor sur la fermentation, reproduites devant cette Société par le professeur Williamson en 1872, et l'exposition détaillée de l'art de la brasserie faite, il y a deux ans, dans cette salle, par le docteur Graham (1), prouvent évidemment que la Société des arts n'a jamais perdu de vue l'objet pour lequel elle a été instituée, c'est-à-dire l'encouragement des arts, des manufactures et du commerce. C'est à la Section de chimie que sont dus les témoignages les plus récents de cette préoccupation.

J'ai été appelé devant cette Section pour rendre compte de quelques observations faites, il y a peu de temps, par moi et par mon ami M. Cornelius O'Sullivan qui, après avoir quitté le Collége de chimie et passé quelque temps avec le docteur Hoffman, à Berlin, a été employé chez MM. Bass et Comp. Je suis également invité à présenter quelques perfectionnements imaginés par nous.

J'aurais préféré que M. O'Sullivan eût été à même de réserver le temps nécessaire pour faire profiter la Société de ses trésors de connaissances pratiques et scientifiques dans l'art de la brasserie, et j'aurais certainement hésité à entreprendre la tâche de faire une conférence devant la Section de chimie qui comprend tant de brasseurs si profondément versés dans la pratique et dans la théorie, si votre secrétaire ne m'avait permis de me confiner dans le sujet limité indiqué par le titre de cette conférence : « Préparation de la dextrine maltose (ou sucre de malt) et usage de ce produit dans la brasserie. » Il s'agit d'une substance dont la production sur une échelle industrielle m'a beaucoup occupé; il s'agit d'une fabrication à laquelle je viens de donner beaucoup de temps et d'attention.

L'art de préparer des liquides fermentés remonte à l'antiquité la plus reculée; on le rencontre chez des races diverses séparées les unes des autres par des distances considérables; mais il a conservé jusqu'à une époque très récente un caractère purement empirique. C'est seulement pendant les trente ou quarante dernières années que les progrès de la chimie ont laissé leur trace sur cet art comme sur tant d'autres encore. Nos grands brasseurs, parmi lesquels je puis signaler, sans encourir le reproche de flatterie, MM. Bass et Comp., ainsi que MM. Allsopp et fils, ne tardèrent pas à profiter des conquêtes faites par la science pure qui promettait de jeter quelque lumière sur leurs procédés purement empiriques et de dissiper les nuages au milieu desquels s'étaient jusqu'alors accomplies les transformations chimiques de la brasserie. C'est ainsi que les chefs et les contre-maîtres des établissements dont je viens de parler ont fini par reconnaître la nécessité des connaissances chimiques et que nous voyons aujourd'hui des chimistes scientifiques éminents diriger dans ces établissements la marche des phénomènes qui les concernent spécialement. Les progrès faits dans la chimie de la brasserie ont été considérables. Les travaux de Pasteur et d'autres investigateurs scientifiques ont été étudiés avec ardeur et appliqués pratiquement par les brasseurs; et il y a lieu d'espérer qu'en poursuivant les recherches de Pasteur sur les ferments, en examinant avec soin, au microscope, la levûre ou le ferment, on trouvera le moyen d'arrêter la maladie à la porte de la brasserie ou d'entraver sa propagation dans les bières nouvellement brassées. Il sera possible de reconnaître de la même manière si ces bières contiennent des ferments qui en compromettent la conservation, qui rendent cette conservation moins facile

(1) Lu à la Société des arts, le 17 mars 1876.
(2) Voir *Moniteur scientifique*, année 1874.

ou même impossible; en un mot, de prédire la destinée de ces bières, de vérifier si elles portent en elles-mêmes les germes d'une destruction inévitable, immédiatement après avoir été brassées.

En considération des grands services que la chimie pure, à diverses époques, a généreusement rendus aux brasseurs, on peut, avec M. Robert Warington, F. C. S., qui faisait naguère profiter la Société chimique de ses grandes connaissances acquises sur la fabrication de l'acide citrique et de l'acide tartrique (1), dans le laboratoire de M. Lawes Millwall, désirer « que la plus grande partie du vaste trésor d'informations acquis dans les laboratoires de nos grandes fabriques soit livrée à la publicité, sans préjudice pour le fabricant. »

Les réactions chimiques impliquées dans la fabrication de la bière ne sont pas très-nombreuses et ne sont pas encore parfaitement comprises. On peut dire que le procédé suivi a pour objet de fabriquer, avec de l'orge, du houblon, de l'eau et de la levûre, un liquide partiellement fermenté et fermentant graduellement, liquide appelé *bière*.

Pour préparer le vin, il suffit de faire fermenter le jus sucré obtenu par la compression des raisins. La matière saccharine — le sucre de raisin — est déjà toute formée dans le raisin. Pour la fabrication du vin d'orge, ou bière, la nature n'a pas préparé le travail au même degré. Elle nous donne la matière brute sous une forme différente : la portion du grain qui produit de l'alcool est surtout l'amidon. C'est au malteur et au brasseur à agir sur le grain, de manière à produire la bière.

L'alcool est le produit de la fermentation vinique, c'est-à-dire de la conversion du sucre de raisin ou glucose en alcool et en acide carbonique, conformément à l'équation :

$$\underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Sucre de raisin.}} = \underbrace{2C^2H^5HO}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{2CO^2}_{\text{Acide carbonique.}}$$

Ce sucre se forme dans les raisins en train de mûrir par l'action lente des substances albuminoïdes solubles qui y sont contenues. Le vin qui est fait avec des raisins constitue un liquide alcoolique plus ou moins complétement fermenté, dérivé principalement du sucre de raisin. Ce liquide diffère de la bière en ce qu'il est complétement fermenté, et en ce que, au point de vue pratique, on peut le considérer comme ne renfermant ni dextrine, ni acide carbonique. Je ne parle pas, bien entendu, de l'exception formée par quelques vins mousseux artificiels, comme le Champagne, certains Moselle, etc.

La manière de faire le vin a, comme on le sait, subi des changements considérables surtout pendant les dix ou quinze dernières années, depuis que la chimie a élucidé les transformations qui l'accompagnent. On fabrique maintenant une grande quantité de bon vin par fermentation répétée des peaux de raisin dont on a exprimé le jus avec du sucre de raisin artificiel. Ce procédé est connu sous le nom de procédé de Petiot. Une autre méthode, à laquelle on a donné le nom de Chaptal qui en est l'inventeur, est employée dans les années défavorables à la production du vin. Elle consiste à ajouter du sucre, comme un correctif de l'excès des acides dans le vin. Ce procédé produit d'excellents résultats.

Gill a proposé d'étendre les vins acides avec de l'eau dans les proportions que présentent les vins des bonnes années et d'ajouter la quantité de sucre nécessaire pour établir entre l'alcool et l'acide le même rapport que dans les vins des mêmes années.

Tous ces procédés, il ne peut y avoir de doute à ce sujet, sont parfaitement légitimes et pratiqués avec les connaissances et les soins nécessaires, ils ne peuvent que profiter également au producteur et au consommateur.

Le sucre de canne est le plus employé pour cet usage en raison de sa plus grande pureté, et grâce à ce quil ne contient pas de principes constituants non fermentescibles; telles les substances albuminoïdes. Sa composition diffère de celle du sucre de raisin $C^6H^{12}O^6$, en ce qu'il contient moins d'eau : $C^{12}H^{22}O^{11}$. Pour fermenter il faut qu'il soit, par assimilation d'eau, transformé en glucose, appelé aussi *sucre de raisin*. 86 parties $^4/_{10}$ de sucre de canne font donc la même quantité d'ouvrage que 100 parties de sucre de raisin pur cristallisé.

---

(1) Voir ces recherches dans le *Moniteur scientifique*, juin 1876.

Les phases que traverse l'amidon de l'orge (c'est-à-dire du grain qui est employé presque exclusivement en Angleterre) avant de fournir l'extrait alcoolique connu sous le nom de *bière*, sont plus nombreuses et probablement d'une nature plus compliquée. Elles peuvent être considérées dans l'ordre suivant :

1° Maltage ;

2° Brassage;

3° Fermentation du moût.

Pour vous expliquer les raisons qui m'ont déterminé à porter sous vos yeux le nouveau succédané du malt que nous avons appelé : « dextrine maltose » ou sucre de malt, je commencerai par insister sur la composition du malt et je m'efforcerai de vous montrer que l'on peut, en étudiant avec patience les principes du malt avant et après l'infusion et en les comparant avec ceux de la bière fermentée, découvrir nombre de points de vue nouveaux sur les phénomènes de la fermentation.

COMPOSITION DU MALT

Les chimistes parviennent, en faisant usage de certaines méthodes analytiques, à connaître la composition de la matière. Ils y parviennent avec une certitude d'autant plus grande que les méthodes auxquelles ils ont recours sont plus perfectionnées. Nous possédons maintenant des procédés très-élégants et très-exacts pour le dosage de l'humidité, des cendres, de la graisse, de la substance cellulaire et de toutes les matières albuminoïdes ou azotées; mais on n'a, jusqu'à présent, accordé que peu d'attention aux diverses variétés de substances albuminoïdes contenues dans le malt. L'isolement et le dosage de la matière amylacée, ou, comme je voudrais l'appeler de préférence, des hydrates de carbone qui, sans doute, forment les principes les plus importants du malt, est plus difficile et de grandes erreurs ont été commises, comme il arrive souvent lorsqu'on se sert des méthodes de la chimie, sans les contrôler avec soin par d'autres observations, par l'examen polarimétrique, si cela est possible. J'avance, sur l'autorité de M. O'Sullivan, que des nombreuses analyses de malt qui ont été publiées, il n'y en a pas une à laquelle on puisse se fier sous ce rapport.

Ainsi il a toujours été affirmé, même par les investigateurs modernes les plus attentifs, tels que Oudemans, que le malt contient de la dextrine (8 pour 100). O'Sullivan n'a pu trouver de dextrine, malgré l'examen le plus attentif, bien qu'il ait recherché cette substance par des méthodes qui l'auraient certainement révélée si elle avait existé dans le malt. Cette opinion paraît être partagée par d'autres investigateurs tels que Kühnemann (1), qui a fait à ce sujet des travaux récents; mais les preuves qu'il apporte n'ont guère de valeur et ne paraissent pas suffisantes pour garantir les conclusions auxquelles il arrive.

Par contre, la proportion de sucre (la variété n'a jamais été établie) est ordinairement estimée comme étant de 4 à 1 pour 100. Cette indication aussi est considérée par O'Sullivan comme absolument erronée. Il a trouvé dans le malt de 16 à 20 pour 100 d'un sucre fermentescible.

La moitié environ de ce sucre est due à la transformation de l'amidon ou d'un hydrate de carbone de caractère analogue pendant le maltage. Le reste est déjà tout formé dans l'orge et diffère de celui produit par le maltage. O'Sullivan n'est pas encore parvenu à isoler ces sucres et à en déterminer le caractère d'une manière satisfaisante, mais il est entièrement convaincu de leur existence.

Il y a dans l'amidon d'orge un hydrate de carbone du type amidon et qui dérive à gauche le plan de polarisation de la lumière. Kühnemann appelle ce corps *sinistrine*, mais O'Sullivan, d'après les propriétés générales de cette substance, est disposé à la considérer comme de « l'inuline. » Ces remarques peuvent, à quelques-uns d'entre vous, paraître prématurées; il peut sembler qu'elles ne reposent pas sur des faits analytiques suffisants. Je

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 202 et 387.

devais cependant les reproduire afin de rendre compréhensibles les analyses de malts ci-jointes, analyses qui peuvent être considérées comme typiques pour la plupart des malts de *pale ale*, bien que les proportions d'albuminoïdes et d'hydrates de carbone solubles soient capables de varier, jusqu'à un certain point, par suite de modifications dans le procédé de maltage.

Le tableau suivant donne le détail de la composition de deux échantillons de malt de *pale ale* :

		Malt n° 1.		Malt n° 2.
Amidon		44.15		45.13
Autres hydrates de carbone (dont 60 à 70 pour 100 consistent en sucres fermentescibles, inuline [?] et autres corps (en petite quantité) solubles dans l'eau froide		21.23		19.39
Matière cellulaire		11.57		10.09
Graisse		1.65		1.96
Matières albuminoïdes :				
a. Solubles dans l'alcool, de densité 0.820, et dans l'eau froide	0.63		0.46	
b. Soluble dans l'eau froide à 68° centigrades	3.23		3.12	
c. Insoluble dans l'eau froide, mais soluble entre 68 et 70 degrés	2.37	13.09	1.36	13.89
d. Insoluble entre 68 et 70° centigrades, mais soluble dans l'eau froide (albumine proprement dite)	0.48		0.37	
e. Insoluble dans l'eau froide et à 70° centigrades	6.38		8.49	
Cendre		2.60		1.92
Eau		5.83		7.47
		100.12		99.76

Chacune des substances comprises dans ces analyses a été estimée directement et non par différence. O'Sullivan se propose d'étudier les hydrates de carbone autres que l'amidon ordinaire, et de communiquer à la Société chimique le résultat de ses recherches.

Je présenterai encore un autre tableau qui permettra de comparer les résultats précédents avec ceux d'une analyse d'orge et de malt, considérée jusqu'à présent comme une des plus dignes de confiance. Elle est due au chimiste allemand Oudemans.

Tableau de la composition de l'orge et du malt.

	Orge desséchée à l'air.	Malt desséché à l'air.
Dextrine	5.6	8.0
Amidon	67.0	58.1
Sucre	Point.	0.5
Cellulose	9.6	14.4
Matières albuminoïdes	12.1	13.6
Graisse	2.6	2.2
Cendre	3.1	3.2
	100.0	100.0

COMPOSÉS ALBUMINOÏDES DANS LE MALT (OUDEMANS)

a.	Solubles dans l'alcool	0.34
b.	Coagulables par la chaleur	0.45
c.	Non coagulables	2.08
d.	Albumine insoluble	6.23
		9.10

En procédant ainsi, en nous rendant compte d'une manière plus précise de la quantité d'amidon qui existe dans le malt, nous aurons moins de difficulté à représenter les change-

ments qu'il subit pendant sa conversion en bière, et vous serez à même de juger si le succédané que nous pouvons produire sur une échelle industrielle et auquel nous avons donné un nom qui n'a rien d'arbitraire, mais qui rappelle sa véritable composition chimique, celui de *dextrine maltose*, mérite votre sérieuse attention.

TRANSFORMATIONS PRODUITES DANS LE MALT PENDANT LE BRASSAGE

Lorsque du malt broyé est soumis au brassage, certains composés albuminoïdes contenus dans ce malt agissent sur l'amidon et ce dernier se dissout. J'indiquerai plus loin avec plus de détails les transformations qu'il subit pendant cette opération. Les autres hydrates de carbone dont la composition n'est pas encore complétement déterminée passent également en solution. Les matières albuminoïdes solubles au-dessous de la température du brassage (68° centigrades) se dissolvent aussi, et les principes insolubles du malt restent dans les grains. Le moût, par conséquent, contient les produits de transformation de l'amidon ; il contient surtout de la dextrine maltose. Il renferme aussi les produits de transformation des autres hydrates de carbone, les substances albuminoïdes solubles, la portion soluble de la cendre et un peu de graisse soluble.

L'ébullition avec du houblon fait disparaître une partie des substances albuminoïdes. Quelques hydrates de carbone, autres que les produits amylacés, subissent un léger changement qui n'a pas encore été complétement examiné ; mais les produits amylacés ne sont que faiblement altérés. Je ferai voir plus loin en quoi consiste cette altération.

FERMENTATION DU MOUT

Lorsque le moût houblonné, après avoir été porté à l'ébullition, est soumis à l'action de la levûre, les hydrates de carbone autres que ceux dérivés de l'amidon forment d'abord de l'alcool, et la portion qui est fermentescible (60 à 70 pour 100) disparait presque en même temps dans les premières phases de la fermentation. Ce qui reste alors dans la bière, lorsque la première période de la fermentation est passée et que cette bière est prête à être mise en tonneaux, c'est l'alcool et une partie de l'acide carbonique dérivés des hydrates de carbone autres que l'amidon, ainsi que des produits de la transformation de l'amidon lui-même. Cette transformation est effectuée par les ferments. Il me reste à mettre en évidence que ces produits consistent en dextrine et en maltose.

Il vient d'être prouvé que toute la dextrine, une portion considérable de la maltose, le résidu des matières albuminoïdes, le principe soluble du houblon et quelques autres substances sur lesquelles je n'ai pas besoin d'insister davantage, sont réservés pour une arrière-fermentation.

Pour comprendre correctement le rôle que jouent la dextrine et la maltose dans l'arrière-histoire d'une bière, nous examinerons pour un moment la constitution d'une *pale ale* typique de Burton, analysée lorsque la fermentation principale était terminée.

On admettra facilement que la constitution des *ales* varie dans certaines limites, même quand ces *ales* sont brassées dans la même ville et par des procédés dont les différences n'excèdent pas des limites rapprochées. Je puis vous montrer encore par une analyse bien conduite d'un échantillon représentant exactement la composition de la *pale ale* que la nature des changements produits par la fermentation ne laisse prise à aucun doute.

Un échantillon normal de *pale ale* présentant une gravité primitive (*an original gravity*) de 1063, a donné, la *pale ale* étant terminée et prête à mettre en tonneaux, un liquide distillé de 0.992 de densité, ce qui équivant à 33°.7 de gravité perdue (*of gravity lost*).

Gravité perdue.....	33°.7
En dernier lieu.....	1029°.39
Gravité primitive.....	1063°.09

Le moût non bouilli de cette bière (je suppose, pour ne pas compliquer inutilement les explications que j'ai à donner sur les transformations dont il s'agit, qu'on l'ait brassée avec

du malt n° 1 et qu'on l'ait réduite à la densité ci-dessus, 1063, en la concentrant par l'ébullition), ce moût contiendrait, pour 100 parties en volume, les principes solides suivants :

Maltose	6.66
Dextrine	3.44
Autres hydrates de carbone, fermentescibles	3.30
— — non fermentescibles	1.48
Matières albuminoïdes	1.45
Cendres, phosphates, sulfates, etc.	0.17
TOTAL	16.50

Après ébullition avec du houblon (et correction effectuée pour la perte subie par évaporation, de manière à le ramener à la *gravité* normale primitive de 1063), le moût en question était composé comme il suit :

	Matières solides dans 100 parties.
Maltose	6.66
Dextrine	3.44
Autres hydrates de carbone, fermentescibles	3.80
— — non fermentescibles	1.00
Matières albuminoïdes	1.05
Extrait de houblon	0.33
Cendre	0.27
	16.55

Il résulte par conséquent, de ce qui précède, que les principes fermentescibles du moût houblonné n'ont subi que peu de changements.

Il n'en est cependant pas ainsi lorsque la fermentation principale avec levûre est terminée et que l'*ale* est prête à être mise en tonneau, car la bière contient maintenant :

	Dans 100 parties.	Densité.
Alcool	4.48 (1)	0.992

	Matières solides dans 100 parties.
Maltose	1.52
Dextrine	3.44
Hydrates de carbone, fermentescibles	Traces.
— — non fermentescibles	1.00
Matières albuminoïdes	0.66
Extrait de houblon	0.33
Produits non volatils de la fermentation	0.47
Cendre	0.24
	7.66

La maltose et la dextrine constituent cependant de beaucoup la plus grande partie des solides restant, c'est-à-dire environ 60 pour 100.

On va maintenant voir clairement de quelle importance sont, pour le brasseur, la maltose et la dextrine au cours des phénomènes de fermentation tout comme après la fabrication de la bière, c'est-à-dire au point de vue de la conservation de ce liquide. Comment se fait-il donc, demanderez-vous, qu'on ait parlé depuis si peu de temps seulement de ce corps si important pour le brasseur et que vous appelez *maltose ?* Je vais essayer de répondre aussi explicitement que possible, de manière à ne laisser subsister de doute dans l'esprit d'aucun de mes auditeurs. Peut-être échapperons-nous ainsi à l'humiliation d'entendre encore des chimistes appeler *glucose* un sucre doué en réalité de propriétés toutes différentes de celles du glucose, ce qui a été surabondamment démontré pour quiconque veut se donner la peine d'écouter et d'expérimenter. Ce sucre est en réalité ce que nous ont montré plusieurs chi-

(1) C'est-à-dire un peu moins que 50 pour 100 de la matière solide soumise à la fermentation.

mistes indépendamment les uns des autres, Dubrunfaut (1) en France, O'Sullivan (2) en Angleterre, et Schulze (3) en Allemagne. Le nom de *maltose* lui a été donné par le premier de ces observateurs (Dubrunfaut) et lui a été conservé par O'Sullivan à qui revient incontestablement le mérite d'avoir attiré l'attention sur ce nouveau sucre trouvé dans le moût et d'avoir mis en évidence son caractère, sa composition et ses affinités.

Le goût sucré du malt a fait supposer pendant longtemps que l'amidon du grain était converti en sucre pendant le maltage. Un examen très-superficiel suffira cependant pour montrer combien cette opinion, en général, est erronée. L'amidon peut être isolé du malt aussi bien que de l'orge. On a trouvé que l'amidon était converti en sucre seulement pendant l'opération du brassage, et l'on supposait que cette transformation était accomplie par un corps albuminoïde appelé *diastase* que l'on supposait produit pendant le maltage. Cette notion non plus n'est pas correcte, car l'orge contient l'agent de transformation ou de saccharification en quantité suffisante pour dissoudre tout l'amidon.

On a fait un grand nombre de recherches sur la manière dont cet agent de transformation agit sur l'amidon. Cependant on n'a accordé que peu d'attention aux propriétés des produits de transformation ou même on les a complétement négligées.

La portion de ces produits qui réduisait l'oxyde de cuivre était regardée comme du glucose, sucre de raisin ou dextrose, et le reste comme de la dextrine, et même, dans cette hypothèse, il y a eu diversité d'opinion quant à la proportion de ces substances produites. C'est surtout aux consciencieux et admirables travaux de O'Sullivan que nous devons d'avoir obtenu une connaissance claire et précise des propriétés et de la composition des produits de transformation de l'amidon de malt, et de pouvoir déterminer avec exactitude la proportion de chacun d'eux. Après avoir heureusement isolé la maltose de sucre trouvée parmi les produits de transformation dans le moût, il restait à déterminer les proportions relatives de ces deux corps produits pendant la dissolution de l'amidon par l'extrait de malt, et la pensée de donner une application pratique à la nouvelle découverte n'a été que la conséquence naturelle de la connaissance de cette réaction.

Si nous examinons pour un moment les analyses de malt rapportées ci-dessus, et si nous supposons que pendant le brassage le malt ait formé un extrait de 74 pour 100, nous voyons que l'amidon s'élève à un peu plus de 59.6 pour 100 ; la maltose et la dextrine du moût à un peu plus de 61 pour 100 de l'extrait, l'excès étant dû à l'eau qui entre en combinaison. Ce résultat correspond très-exactement aux proportions indiquées par le dédoublement de l'amidon, conformément à l'équation :

$$\underbrace{C^{18}H^{30}O^{15}}_{\text{Amidon.}} + OH^2 = \underbrace{C^{12}H^{22}O^{11}}_{\text{Maltose.}} \quad \underbrace{C^6H^{10}O^5}_{\text{Dextrine.}}$$

c'est-à-dire 32.15 pour 100 de dextrine et 67.85 de maltose.

De la pâte d'amidon traitée par de l'extrait de malt s'est dissoute, et la solution, après une heure ou deux de digestion, contenait en matière solide, relativement à l'extrait de malt employé, 67.85 centièmes de maltose et 32.15 centièmes de dextrine. Par conséquent, l'amidon se dédouble sous l'influence de l'extrait de malt, conformément à l'équation ci-dessus. C'est là la transformation normale, et c'est la seule obtenue dans des opérations de brassage bien dirigées. On peut obtenir d'autres proportions de maltose et de dextrine, et c'est une des raisons pour lesquelles des brasseurs, bien que faisant usage de la même quantité de levûre, trouvent que les *atténuations* sont quelquefois trop basses et quelquefois trop élevées. Quand ce cas se présente, ils changent la quantité de levûre, quelque convenable qu'elle soit, mais peu d'entre eux, que je sache, descendent à la racine réelle du mal : je veux dire les différentes proportions de maltose et de dextrine formées pendant le brassage. Si l'on examine la composition du moût bouilli donnée dans le diagramme, on trouvera que 64 centièmes sont formés de matière fermentescible. Dans toutes les opérations de brassage bien

(1) *Annales de chimie et de physique* [3], t. XXI, p. 178.
(2) *Journal of the Chemical Society*, juillet 1872.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 1047.

conduites, au moment de soutirer la bière, si la gravité primitive a été bien déterminée, il se présentera peu d'exemples dans lesquels la quantité de matière fermentée soit supérieure à 64 pour 100 de la matière solide primitive avant la fermentation. Il peut se présenter des cas dans lesquels ce nombre est dépassé, comme dans des bières anciennes où l'arrière-fermentation a commencé, ou dans des bières récemment préparées, lorsque l'opération du brassage n'a pas été conduite avec l'attention nécessaire. Il arrive parfois, comme le savent tous les brasseurs ici présents, que la bière ne peut pas être suffisamment *atténuée* et qu'il n'y a pas, en réalité, dans l'extrait plus de 50 centièmes de la matière solide qui puissent subir la fermentation. On accuse alors de cet insuccès la levûre ou l'eau, et l'on n'imagine jamais qu'il soit causé par la trop forte proportion de dextrine obtenue au moyen de l'amidon pendant le brassage. Il est bien évident que si une *pale ale*, dont les moûts avaient, par exemple, une densité de 1063-1064, peut être mise en tonneau, quand ils sont réduits par la fermentation à 1020-1021, c'est que tout se passe bien. Il n'est pas difficile d'en trouver la raison. Le moût contiendrait, par 100 parties en volumes, 16.5 parties en poids, ou à peu près, de substances solides dont la composition a déjà été indiquée. La densité de la bière finie étant supposée égale à 1021, la densité de l'alcool contenu dans la bière finie serait 992 ou 8 de moins que 1000. La densité de la bière finie étant supposée égale à 1021, la densité de la bière sans l'alcool s'élèverait à 1029 (1021 + 8). Ce nombre représente 7.6 pour 100 de substance solide, ou 16.5 — 7.6 = 8.9 de substance convertie, et exprimé en nombres proportionnels 53.9, c'est-à-dire 54 pour 100. Il reste donc dans la bière, comme on l'a montré plus haut, une quantité de matière fermentescible qui représente à peu près 10 centièmes de l'extrait primitif. Cette matière est de la maltose, et c'est elle qui entretient par sa fermentation lente et graduelle les conditions de la bière en bouteille. La bière, de même que tous les liquides fermentés, est toujours légèrement acide; et c'est certainement ce liquide acide qui convertit une nouvelle portion d'hydrates de carbone non fermentescibles en hydrates fermentescibles, et par conséquent une portion de la dextrine en maltose et finalement en alcool. Ainsi, dans des bières bien brassées et terminées, il y a toujours une fermentation légère et graduelle.

SUCCÉDANÉS DU MALT

La nature de la bière et les soins à prendre dans sa préparation étant maintenant établis, il nous reste à examiner les substances employées jusqu'à ce jour pour remplacer le malt dans la préparation de cette boisson. En étudiant le caractère et la composition de ces corps ainsi que la manière dont ils se comportent quand on les soumet à l'action de la lumière, nous pourrons prévoir les résultats à attendre de leur usage. Le malt étant sucré et la cause de cette saveur étant inconnue, on a proposé pour le remplacer le sucre de canne, le sucre interverti et le glucose ou les substances saccharines de diverses espèces.

La première substance employée comme succédané du malt est le sucre de canne. C'est d'elle que nous allons nous occuper. Les propriétés de ce corps sont trop bien connues pour exiger que nous nous en occupions particulièrement ici. Cependant quelques mots ne seront pas hors de propos.

Le sucre de canne se présente en cristaux bien définis sous forme de sucre candi et en cristaux étroits plus ou moins impurs, toutes les différentes espèces de sucre brun, sucre en pain, etc. Son pouvoir rotatoire spécifique est de 73°.8. Une solution de sucre de canne ne réduit pas l'oxyde de cuivre. En dissolvant 2.6 *lbs.* de ce sucre dans de l'eau pure et en étendant la solution à 1 *barrel* (36 *gallons*), on obtiendrait un extrait de 1 *lb.* de brasseur de gravité; c'est-à-dire que, en dissolvant 59.8 lbs. de ce sucre dans de l'eau pure et en étendant à 36 *gallons*, on obtiendrait une solution de 23 *lbs.* de *gravité*. Cela veut dire que les 36 *gallons* pèseraient 23 *lbs.* de plus que toute la masse d'eau.

En soumettant du sucre de canne à l'action de la levûre, on trouvera, si la quantité de levûre est suffisante et si la température du mélange est maintenue de 20 à 30° centigrades, que toute la masse fermente en quatre ou cinq jours, et forme de 51 à 51.5 pour 100 d'alcool, en même temps qu'une certaine proportion d'acide succinique, de glycérine et d'autres

produits. Si l'on ajoute qu'une quantité de levure insuffisante, la fermentation se fera pas complète. Il est possible de faire fermenter 20, 30, 50 et 60 pour 100 de tout le sucre de canne, en faisant varier la quantité de levure, etc., mais s'il y a dans la solution une substance albuminoïde et le principe azotopeptique nécessaire des membres de la levûre, tout le sucre disparaît facilement et graduellement. Le résidu de la fermentation partielle du sucre de canne a toujours une saveur acide et « légère ; » la saveur acide est due sans doute à l'acide succinique et l'absence de « corps » au sucre, dont les dissolutions présentent ce caractère à un haut degré.

En tenant compte de ces considérations, supposons qu'un tiers de l'extrait de malt de la pour 100 mentionnée ci-dessus soit remplacé par du sucre de canne, le moût avant l'ébullition aurait alors la composition suivante :

	Pour 100 parties en volume.
Sucre de canne	5.57
Maltose	5.53
Dextrine	2.11
Autres hydrates de carbone, fermentescibles	2.20
— — non fermentescibles	0.95
Matières albuminoïdes	0.98
Cendre	0.77
	18.11

Après ébullition avec le houblon, il contiendrait :

	Pour 100 parties en volume.
Sucre de canne	5.57
Maltose	4.30
Dextrine	2.11
Autres hydrates de carbone, fermentescibles	2.10
— — non fermentescibles	0.46
Matières albuminoïdes	0.70
Extrait de houblon	0.39
Cendre	0.22
	16.73

C'est là, en réalité, le résultat de l'analyse d'une bière pour la fabrication de laquelle on avait employé la même quantité de houblon que dans le cas précédent ; ce sont les nombres trouvés avant la fermentation. Cette bière contenait :

Sucre de canne	5.57
Maltose	4.30
Hydrates de carbone, fermentescibles	2.10
	12.02

dans 16.73 parties, c'est-à-dire 72 pour 100 de matière fermentescible.

Dans de certaines limites, il dépend du brasseur de pousser la fermentation aussi loin qu'il le désire ou de l'arrêter à tel point qu'il se propose de le faire, avant de tempérer la bière et de la mettre en tonneau. Mais, passé ce moment, il n'exerce plus de contrôle sur la bière ; il lui est impossible de séparer chaque cellule de levûre. Par conséquent aussi longtemps que les corps immédiatement fermentescibles seront en présence, la fermentation continuera ; elle s'arrêtera seulement lorsque les principes albuminoïdes et ceux qui se retrouvent dans les cendres seront épuisés, et même alors une portion de la levûre peut vivre et agir sur les produits de décomposition d'une autre portion. C'est ainsi que le sucre de canne ne peut jamais remplacer le malt pour la fabrication ou la conservation des bières. La conservation, même pendant peu de temps, l'amène à tel point que tout corps et tout arôme disparaît. Pendant la fermentation, la quantité normale de matières albuminoïdes diminue dans la solution, et si l'on a déterminé la proportion de la bière à une période quelconque par la méthode de Graham, de Redwood et de Heimann, on retrouverait toujours le même résultat que celui

obtenu par le brasseur, avant la fermentation. Par conséquent, la balance des avantages et des inconvénients que le brasseur peut retirer de l'emploi du sucre de canne, sans tenir compte de son prix, peut s'établir ainsi :

En faveur du sucre de canne :

1° La réduction de la proportion de matières albuminoïdes dans la bière;

2° La propriété de conserver la force de la bière après la fermentation, en formant autant d'alcool qu'en produit le sucre de l'extrait de malt.

Au désavantage du sucre de canne :

1° Sa fermentescibilité;

2° La saveur légère de sa solution, après fermentation.

Le premier de ces inconvénients, sans parler du prix, a rendu le sucre de canne inutile pour le brasseur d'*ale* à conserver. Quelle que soit la quantité employée, il donne toujours une bière « légère et pauvre. »

La première substance dont nous ayons maintenant à nous occuper est le « sucre interverti. » J'ai sous les yeux les résultats de l'analyse de deux échantillons de cette substance demi-solide, de couleur paille et d'apparence mielleuse.

Le n° I a donné 85 pour 100 et le n° II 86.88 pour 100 de matière solide. Par conséquent, s'ils fournissaient autant d'alcool que le sucre de canne, ils seraient aussi utiles au brasseur que ce dernier; seulement, 100 parties de sucre de canne équivalent sous ce rapport à 100 parties de sucre interverti n° I et 86.88 parties de sucre de canne à 100 parties de n° II, mais 100 parties de sucre de canne forment 105.26 parties de sucre interverti.

COMPOSITION CENTÉSIMALE DE DEUX ÉCHANTILLONS DE SUCRE DIT « INTERVERTI »

	N° I.	N° II.
Sucre de canne	13	26
Sucre interverti	87	74
	100	100

La valeur du sucre interverti comme succédané du malt peut être facilement appréciée d'après ce qui a été dit plus haut sur le sucre de canne et d'après ce fait que le sucre interverti forme seulement 48 à 49 pour 100 d'alcool par fermentation.

La première série de corps que nous avons maintenant à étudier est celle des substances appelées *saccharines*, *glucoses*, etc., produites par l'action de l'acide sulfurique sur l'amidon ou les substances amylacées, riz, maïs, etc. Une maison annonce ces substances sous le nom de *saccharine* contenant :

Sucre de raisin	83.65 pour 100.
Humidité	14.41 —
Cendre et pertes pendant l'analyse	1.54 —
	100.00 pour 100.

Une autre annonce du « sucre de raisin patenté; » une troisième de la « saccharine de maïs; » une quatrième de la « saccharine de malt, » et ainsi de suite.

Il suffit de comprendre l'action des ferments sur l'amidon, pour déduire très-exactement la nature de tous ces corps, et, en nous basant sur cette connaissance, nous n'avons qu'à regarder les analyses rapportées plus haut du moût et de la bière houblonnée, pour évaluer avec précision la valeur de ces corps pour le brasseur. Ils lui sont tous envoyés sous forme de morceaux ou d'échantillons dont la nuance varie du brun clair au brun parfait, pas cassants. On peut les couper avec un couteau; la cassure est rude au toucher.

Voici les analyses de cinq échantillons de saccharines de différents fabricants :

Échantillon n° 1. — Brun clair; très-dur; fabrique anglaise.

Échantillon n° 2. — Jaune paille clair; moelleux; fabrique française.

Échantillon n° 3. — Blanc clair; un peu dur; fabrique anglaise.

Échantillon n° 4. — Blanchâtre; un peu dur; fabrique allemande.

Échantillon n° 5. — Plus blanc; un peu dur; fabrique allemande.

	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	N° 5.
Glucose	80.0	58.85	67.44	63.42	61.46
Maltose	Pas.	14.11	10.96	13.50	13.20
Dextrine	Pas.	1.70	Pas.	Pas.	Pas.
Hydrates de carbone neutres, avec un peu de matières albuminoïdes	8.2	9.38	4.30	8.40	8.60
Cendre	1.3	1.40	1.60	1.50	1.60
Eau	10.5	14.56	15.70	13.18	15.20
Total	100.0	100.00	100.00	100.00	100.00
Total des matières solides	89.5	85.44	84.30	86.82	84.80
Proportion de matières utiles pour le brasseur	80.0	74.66	78.40	76.92	74.60

Ces analyses n'ont besoin que de très-peu d'explications et de commentaires.

Le glucose appartient au type $C^6H^{12}O^6$ et sa fermentation produit seulement de 48 à 49 centièmes d'alcool; c'est-à-dire que, au point de vue du brasseur voulant produire de l'alcool pour sa bière, 105 parties de glucose ont seulement la même valeur que 100 parties de sucre de canne ou de maltose. De ce fait et de la faible proportion de matières fermentescibles que contiennent ces substances saccharines, il ressort que ces dernières ont pour le brasseur une bien faible valeur, surtout quand on considère qu'il a payé les droits sur le poids total, y compris l'eau.

Quatre de ces cinq échantillons contiennent de la maltose; il n'y en a qu'un qui contienne une petite proportion de dextrine.

Les hydrates de carbone neutres sont inutiles pour le brasseur, car, bien qu'ils augmentent la densité de la bière, ils sont insipides et ne donnent pas de corps à ce liquide. Dans aucune circonstance ils ne produisent d'alcool et ils ne peuvent être convertis, comme la dextrine, par l'action lente et graduelle de la bière, en corps capables de former cette substance. Je ne puis, faute de temps, poursuivre l'examen de ces corps inertes.

Si l'on compare les analyses de ces substances saccharines avec celles du moût rapportées plus haut, on verra que ces deux produits n'ont qu'un principe commun, la maltose, et ce principe se trouve en si petite quantité dans les substances saccharines qu'il n'y a pas d'importance. On remarquera aussi que le moût contient une faible proportion (1.6 pour 100) d'hydrates de carbone non fermentescibles, autres que la dextrine; mais ces hydrates de carbone sont capables, comme elle, d'être complétement transformés en sucre fermentescible, par l'action légèrement acide de la bière; mais cette transformation est beaucoup plus rapide que pour la dextrine. Dans une vieille bière, ces corps font presque entièrement défaut, tandis que la dextrine, qui donne du corps, reste à peu près intacte. Ces hydrates de carbone du moût sont les hydrates inférieurs du type $C^6H^{10}O^5$ et non les hydrates supérieurs (contenus dans les substances saccharines) du type $C^6H^{14}O^7$.

Ce dernier peut être considéré comme le résultat d'une réaction chimique poussée trop loin, en ce sens qu'une assimilation continue de molécules d'eau a donné naissance à des corps non fermentescibles.

La considération de ces faits, la connaissance de l'action de l'extrait de malt sur l'amidon, et la découverte de ce fait que la même réaction a lieu avec l'acide sulfurique, nous amenèrent à penser que par l'action d'un acide on pourrait obtenir, à l'aide de l'amidon de riz, de

maïs, etc., une substance possédant la même composition et les mêmes propriétés que celles du corps dérivé de l'amidon de malt par le brassage, pendant la fabrication de la bière, et, par suite, permettant d'employer, avec plus d'avantage pour les opérations de la brasserie, les grains les moins chers, tels que le riz, etc. Cette substance est la dextrine maltose. Un examen rapide de sa composition et de ses propriétés nous fera voir du premier coup d'œil sa grande supériorité sur tous les autres succédanés du malt offerts au brasseur.

Elle contient, pour 100 parties, en nombres ronds :

Maltose.....	67
Dextrine.....	33
	100

La maltose fournit la même proportion d'alcool que le sucre de canne, et l'alcool qu'elle produit est, sous le rapport du parfum, aussi supérieur à l'alcool brut de glucose des substances saccharines que l'alcool de fin whiskey de malt à *l'esprit de pommes de terre*. En effet, le fin parfum de l'esprit de malt est dû à la fermentation du maltose et celui de *l'esprit de pommes de terre* à la fermentation du glucose. C'est une autre raison pour laquelle les substances saccharines ne sont pas devenues d'un usage plus général. Si nous revenons à l'analyse du *moût de pale ale* préparé avec le plus de soin, nous trouvons qu'il contient $6^{gr}.7$ de maltose pour 100 centimètres cubes et $3^{gr}.3$ de dextrine pour 100 centimètres cubes; et comme ces substances, dans de certaines limites, sont les plus importantes pour la bière, on verra aisément que nous pouvons les augmenter sans altérer le moins du monde le caractère de la bière dans sa composition, sa couleur ou sa saveur, par addition de dextrine maltose. On verra aussi que la fermentescibilité de la bière n'est pas matériellement changée. 64 pour 100 de sa matière solide sont fermentescibles, tandis que 67 pour 100 de la matière solide du succédané proposé sous le nom de dextrine maltose peuvent former de l'alcool dans les premières périodes du brassage. On voit aussi par là combien, par son usage, on peut réduire la proportion des matières albuminoïdes dans la bière sans changer la fermentescibilité du liquide. Il y a dans le moût une quantité de matières albuminoïdes formant de la levûre beaucoup plus grande qu'il n'est nécessaire pour faire fermenter ses principes saccharins, et une addition de dextrine maltose en diverses proportions aura l'effet additionnel d'éloigner de la bière une nouvelle quantité de cette matière formant de la levûre, avant que cette bière ne soit mise en tonneaux.

FABRICATION DE DEXTRINE-MALTOSE.

Le procédé que nous avons adopté n'est qu'une imitation du procédé de transformation que l'amidon de malt subit pendant un brassage bien conduit; seulement, au lieu de faire usage de l'action transformatrice des corps albuminoïdes solubles trouvés dans le malt, nous employons de l'acide sulfurique étendu pour effectuer la transformation de la matière amylacée trouvée dans le riz et d'autres grains, et nous arrêtons son action transformatrice aussitôt après avoir obtenu la proportion requise de dextrine et de maltose, dont je vous ai montré la présence dans le malt bien brassé.

Les opinions émises par les chimistes, même pendant ces dernières années, relativement à la nature et aux proportions des produits de transformation trouvés dans le moût, ont varié considérablement. Le chimiste français Musculus (1), dont on peut dire qu'il a fait de l'amidon et du sucre l'objet de ses principales études, pensait que la molécule d'amidon était formée de $C^{18}H^{30}O^{15}$ et était réduite par la diastase, avec assimilation d'eau, en une molécule de glucose et deux molécules de dextrine, conformément à l'équation :

$$\underbrace{C^{18}H^{30}O^{15}}_{\text{Amidon.}} + \underbrace{OH^{2}}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{6}H^{12}O^{6}}_{\substack{\text{Glucose}\\\text{(un tiers).}}} + \underbrace{2\,C^{6}H^{10}O^{5}}_{\substack{\text{Dextrine}\\\text{(deux tiers).}}}$$

Un autre chimiste français éminent, Payen (2), a contesté cette opinion, en affirmant qu'il

(1) *Ann. Chem. Phys.* [3], t. IV, p. 203.
(2) *Idem* [4], t. IV, p. 286.

se formait plus de 50 pour 100 de glucose et que la diastase possédait le pouvoir de transformer également la dextrine en glucose, mais que la transformation cessait aussitôt qu'une certaine quantité de sucre avait été produite. Il pensait le prouver par le fait que dans la fermentation alcoolique la dextrine subit l'influence de la diastase et la transformation recommence aussitôt que le sucre, préalablement formé, a été converti en alcool et en acide carbonique.

Un chimiste allemand, Schwarzer (1), tout en admettant, avec Musculus, le dédoublement de la molécule de dextrine, supposait que la dextrine se formait d'abord, puis le sucre et que la réaction cessait lorsque des proportions définies équivalentes avaient été produites. Il pensait aussi que le produit obtenu lorsque la réaction avait lieu au-dessus de 60 degrés contenait toujours moins de sucre que le produit formé à une température plus basse. Il estimait que, au-dessus de 65 degrés jusqu'à 70 degrés centigrades, la proportion était de une molécule de glucose pour trois molécules de dextrine, au-dessous de 60° centigrades une molécule de l'un pour une molécule de l'autre.

Je mentionne rapidement ces appréciations pour faire voir que les opinions émises par les chimistes modernes, jusqu'à une époque très-récente, concernant le dédoublement de la molécule d'amidon, n'étaient rien moins qu'orthodoxes ou concordantes. La confusion, comme nous pouvons maintenant le voir aisément, provenait de l'idée fixe que le sucre formé était du glucose.

Avec la découverte de la maltose et la définition précise de son caractère et de ses propriétés, la difficulté diparaît complétement. Ce corps étant un composé simple, réduisant seulement les deux tiers de la quantité d'oxyde de cuivre réduite par le glucose, faisait penser que la dextrine était fermentescible et soluble dans l'alcool, parce que la portion, si je puis m'exprimer ainsi, qui ne réduisait pas l'oxyde de cuivre, était considérée comme de la dextrine, tandis qu'en réalité c'était une parcelle de la nouvelle maltose de sucre. Ce n'est pas là un cas isolé. La lactose, corps bien défini, réduit seulement autant d'oxyde de cuivre que $^{7}/_{10}$ de glucose. Quant aux trois autres dixièmes ($^{3}/_{10}$), ils pouvaient être appelés dextrine à un aussi juste titre que le tiers qui correspond au pouvoir non réducteur de la maltose.

Cette conception d'une dextrine soluble dans l'alcool ou gamma dextrine est récente. Il n'était pas douteux que cette dextrine n'avait jamais été isolée et qu'elle ne pouvait pas renverser toute la connaissance que nous possédons des propriétés chimiques et physiques de la dextrine, telles que son insolubilité dans l'alcool, son absence totale de pouvoir réducteur du cuivre, sa nature colloïdale prouvée par la dialyse, etc. Il n'eût pas été nécessaire de vous exposer avec tant de détails cette phase de l'opinion chimique, si l'on n'avait pas tenté, à ma connaissance, de s'approprier, j'ose le penser, une découverte incontestable, en fabricant un produit absolument identique avec celui que nous avons appelé *dextrine maltose*, à cause de sa constitution et de ses propriétés chimiques bien constatées, et en lui donnant le nom impropre de « dextrum. » Je dois faire appel à votre indulgence pour vous avoir, même un instant, arrêté sur ce sujet, mais je ne voulais pas passer outre sans protester énergiquement contre cette nouvelle évolution de la théorie des produits de la fermentation du moût.

O'Sullivan, dans un Mémoire lu récemment devant la Société chimique et porté, par ce canal, à la connaissance du monde chimique, a prouvé, d'une manière péremptoire, que la maltose n'est pas un mélange d'une dextrine mythique soluble dans l'alcool (ou douée de toutes autres propriétés connues ou inconnues) et de glucose ordinaire. Parmi plusieurs arguments irréfutables mis en avant dans ce Mémoire, il en est un seul que je citerai : quand on fait fermenter un mélange de dextrine et de dextrose, la dextrose seule se transforme en alcool et en acide carbonique, et la dextrine reste intacte pendant dix ou douze jours. Par contre, dans un mélange de maltose et de dextrose préparé avec soin, la dextrose fermente la première et la maltose reste intacte jusqu'à ce que la dextrose ait entièrement disparu de la solution ; enfin, lorsque la maltose elle-même a été soumise à la fermentation, elle disparait totalement et forme de 51 à 52 pour 100 d'alcool.

---

(1) *Journal für pratische Chemie*, 2 série, t. I, p. 212.

Je vais maintenant procéder à la description, aussi brève que possible, de nos procédés et de nos appareils.

Quand on emploie du riz pour fabriquer la dextrine maltose, il faut que ce riz soit broyé finement. La farine de riz est d'abord trempée dans une fois ou une fois et demie son poids d'eau froide acidulée ou dans de l'eau dont la température ne dépasse pas 40° centigrades et agitée dans toute sa masse par des moyens mécaniques. On l'introduit alors graduellement dans de l'eau bouillante acidulée, dans la proportion de 50 parties en poids de riz pour 250 parties d'eau, en ayant soin de ne pas laisser tomber la température beaucoup au-dessous de 90° centigrades. La quantité d'acide (de l'acide sulfurique de préférence à tout autre) peut varier. Nous employons de 1 partie $^1/_2$ à 2 ou 3 parties pour 100. Un acide étendu est préférable, car l'action transformatrice, bien qu'elle ne soit pas du tout aussi rapide, est beaucoup plus régulière.

Le récipient dans lequel on opère la transformation de la farine de riz est un tonneau de brassage ordinaire, doublé de plomb et pourvu d'un serpentin de vapeur et d'un rable.

Aussitôt que le riz est complétement imbibé d'eau bouillante, on observe une transformation rapide. Le liquide éprouve une vive ébullition, et il faut arrêter la vapeur pendant quelque temps, pour empêcher qu'il ne déborde. Cet effet est évidemment produit par une réaction chimique. La pâte de riz devient rapidement plus déliée si on la maintient à la température de l'ébullition pendant environ une heure ou une heure un quart. La manière la meilleure et la plus expéditive de s'en assurer consiste à neutraliser un échantillon avec de l'eau de baryte ou de la craie, à filtrer et à examiner la solution claire, au moyen du polarimètre.

La transformation peut être considérée comme complète, lorsque le pouvoir rotatoire est de + 17 degrés ou à peu près, indiquant deux parties de maltose (pouvoir rotatoire + 150 degrés) et une partie de dextrine (pouvoir rotatoire + 213 degrés, c'est-à-dire $\frac{2 \times 150° + 213°}{3}$ = 171 degrés).

En faisant toujours infuser des quantités égales de farine de riz et en maintenant la même température, il est possible, après quelques expériences, de se dispenser totalement de la détermination polarimétrique, et d'obtenir une liqueur contenant les proportions de dextrine et de maltose que l'on trouve dans le riz. On neutralise alors soigneusement avec de bonne craie la liqueur acide, jusqu'à ce qu'elle soit étendue à environ 90 pour 100, et l'on termine avec du lait de chaux. Cette opération peut être exécutée avec la plus grande précision. Cependant il est préférable de laisser la liqueur plutôt un peu acide qu'alcaline. La force de la liqueur à travers les sacs filtrants de Taylor, qui ont retenu les grains et le sulfate de chaux, est ordinairement de 1.115 et de 1.125 ou de 30 à 32.5 pour 100 de matière solide, c'est-à-dire à peu près le double de la force ou de la *gravité* primitive exigée du moût pour les *ales* fortes. Elle est d'une couleur légèrement ombrée et filtre très-facilement. On l'évapore dans une chaudière ouverte, ou, avec plus d'avantage, dans une chaudière à vide pneumatique, jusqu'à une concentration d'environ 1,200 ou environ 52 pour 100 de matière solide. A cette période, la filtration est la meilleure manière de séparer un peu de gypse et quelques flocons de matières albuminoïdes. On finit de concentrer la liqueur, en faisant le vide, dans une chaudière spéciale ou dans une chaudière chauffée extérieurement par la vapeur et pourvue d'un agitateur jusqu'à consistance visqueuse très-épaisse. On la coule alors toute chaude dans des formes où elle durcit en refroidissant. On l'embarille et elle est alors prête à être expédiée au brasseur. 78 à 80 pour 100 de l'amidon du riz peuvent-être convertis en dextrine maltose.

Les frais de main-d'œuvre, comme vous pouvez le voir d'après la description, ne sont pas plus de 25 *s.* à 30 *s.* par tonne.

Il est évident cependant qu'il y aurait pour le brasseur un avantage considérable si, en vertu d'une modification de la loi d'excise actuelle, on pouvait employer une solution concentrée de dextrine. Dans l'état actuel de la loi, il n'y a pas de substance saccharine et, en réalité, il n'y a pas de substance fermentescible d'aucune sorte qu'il soit permis de faire entrer dans une brasserie, à l'état liquide. C'est surtout sur la dextrine maltose que cette loi pèse le plus durement, car cette substance saccharine particulière pourrait être facilement obtenue

sous forme d'un liquide concentré contenant de 75 à 90 pour 100 de dextrine-maltose solide, et, sous cette forme, on pourrait la conserver aussi facilement que n'importe quel sucre solide.

Je ne doute pas qu'il ne vienne une époque où ces lois seront changées, où le brasseur fabriquera sa dextrine maltose aussi facilement qu'il fait maintenant infuser son malt, où il le versera dans les *cuivres* (*coppers*), avec la proportion de moût convenable.

Je n'ai pas besoin, en terminant, de vous fatiguer par des comparaisons de prix de production. Connaissant comme vous les connaissez les prix du riz, du maïs, et familiarisés avec le mode de fabrication, vous êtes en état de faire vous-mêmes votre propre estimation. Cependant, si l'on considère que nous pouvons offrir au brasseur un succédané du malt contenant 95 pour 100 de matière solide utilisable, l'économie du droit d'accise doit constituer une recommandation additionnelle. Je n'hésite donc pas à dire que notre dextrine maltose (pour la fabrication de laquelle j'ai pris des arrangements avec M. John Schwartz, raffineur de sucre, demeurant *Pelham-street, Mille-end* (New-Town), sera considéré comme le succédané le plus économique et le plus utile qui ait jamais été porté à la connaissence des brasseurs.

Les objections élevées quelquefois par des brasseurs contre un remplacement, même partiel, du malt dans la brasserie ne peuvent être faites contre le succédané parfaitement naturel et légitime que nous avons appelé dextrine maltose. On doit considérer comme un légitime objet d'investigations autorisées, basées sur des principes scientifiques corrects et guidées par l'expérience, l'étude de cette question : quels sont les matériaux capables de remplacer le malt dans la brasserie, sans que le caractère et la composition de la bière aient à en souffrir? Je vous laisse apprécier jusqu'à quel point j'ai réussi à y répondre.

Pour conclure, je me bornerai à appeler votre attention sur les résultats de l'expérience de brasserie qu'a faite M. O' Sullivan. J'ai placé sur la table, pour la soumettre à votre examen, quelques bouteilles de la bière qu'il a fabriquée.

Après la lecture du Mémoire dont nous venons de donner la traduction, quelques explications, quelques renseignements complémentaires ont été demandés. Nous en indiquerons brièvement les points principaux d'après le compte-rendu que nous trouvons à la suite de la discussion dans le *Journal of the Society of arts.*

M. O'Sullivan a rappelé que ces études avaient été faites en commun par M. Valentin et par lui et que, grâce à leurs recherches sur la composition de la dextrine-maltose, il était possible de retirer, avec la plus grande facilité, du produit de dédoublement de l'amidon la dextrine et la maltose. Si l'on traite ces substances par l'alcool et que l'on évapore presque à siccité l'extrait alcoolique, il se dissout environ 95 pour 100 de maltose du mélange; il est impossible de la dissoudre toute, dès la première opération, mais la solution alcoolique ne contient que de ce produit. Pour le faire cristalliser on évapore la solution à siccité, on la reprend par de l'alcool plus concentré, de manière à éliminer toute trace de dextrine, et on ajoute à la solution saturée une petite quantité d'éther.

M. O'Sullivan a déclaré que la maltose préparée artificiellement était identique à celle du malt, témoin ses propriétés physiques et ses propriétés chimiques : même pouvoir rotatoire et même action réductrice sur l'oxyde de cuivre, l'intensité de cette action étant égale aux deux tiers de celle du glucose.

M. Valentin a annoncé que le produit contenait :

Maltose.....	67 pour 100.
Dextrine.....	33 —

M. O'Sullivan a donné quelques explications sur ce qu'il entendait par atténuation au-dessous de la densité de l'eau. La formation de l'alcool au sein du liquide abaisse considérablement la densité du mélange au-dessous de celle de l'eau. Si tout était converti en alcool, la densité serait environ 0.907. Le distillateur cherche à obtenir de l'amidon autant d'alcool que possible, mais le but du brasseur est différent; le brasseur veut obtenir un liquide qui ait déjà commencé à fermenter, mais dont la fermentation ne soit pas encore achevée et qui

ait du « corps. » S'il opérait comme le distillateur, il obtiendrai un produit sans saveur. C'est la dextrine qui donne à la bière les qualités de goût qui lui sont indispensables pour bien remplir la bouche.

Depuis la publication du Mémoire de M. Valentin dans le numéro du 24 mars 1876 du *Journal of the Society of arts*, le *Journal of the chemical Society* a publié (août 1876) le travail de M. Sullivan qui avait été annoncé par M. Valentin vers la fin du chapitre du Mémoire susdit, intitulé : *Composition du malt*, Nous en donnons ci-dessous le résumé.

DE L'ACTION DE L'EXTRAIT DE MALT SUR L'AMIDON

Analyse d'un Mémoire publié par M. Cornelius O'Sullivan dans le JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY du mois d'août 1876.

Avant d'exposer les résultats obtenus, nous allons indiquer les procédes employés par l'auteur pour déterminer :

a. La quantité de matière solide (hydrates de carbone) contenue dans un volume donné de solution;

b. Le pouvoir réducteur (des mêmes hydrates de carbone) sur l'oxyde de cuivre, et

c. Le pouvoir rotatoire spécifique.

M. O'Sullivan attache une grande importance à ces indications, en raison de la grande variété des opinions qui ont été émises au sujet de la question qu'il s'est proposé d'élucider.

a. — MATIÈRE SOLIDE TOTALE EN SOLUTION.

« J'ai préparé, dit l'auteur, de la dextrine pure et de la maltose pure, et j'ai trouvé que ces deux corps en solution, ont le même poids spécifique, qui est 1.626, l'eau étant prise pour unité. Cela signifie simplement qu'une solution de l'un ou l'autre de ces corps, contenant 10 grammes de substance sèche dans 100 centimètres cubes de solution à 15°.5, a un poids spécifique de 10038.5, celui de l'eau étant 1000; une solution de 1 gramme dans 100 centimètres cubes, un poids spécifique de 1003.85, et des solutions contenant des quantités intermédiaires, des poids spécifiques proportionnels. Par conséquent, le nombre de grammes dans 100 centimètres cubes d'une solution d'un poids spécifique quelconque sera déterminé si l'on divise par 3.85 la différence entre ce poids et celui de l'eau. Telle est la méthode qui a été employée par M. O'Sullivan dans toutes les expériences qui font l'objet de son Mémoire.

b. — POUVOIR RÉDUCTEUR SUR L'OXYDE DE CUIVRE.

La dextrose étant le type des corps réducteurs et la substance pour laquelle la quantité d'oxyde réduit a été déterminée en premier lieu, M. O'Sullivan en a fait le type auquel il rapporte tous les autres hydrates de carbone réducteurs ou les mélanges de corps réducteurs et non réducteurs. Il admet que le pouvoir réducteur de la dextrose est égal à 100. Celui de la maltose est 65, celui de la lactose 70, celui de la dextrine 0, et le pouvoir réducteur d'un mélange contenant des quantités équivalentes de dextrine et de maltose 44.

La solution alcaline de cuivre était faite conformément aux indications de Frésénius (3e édit., p. 577), 100 centimètres cubes contenant 5 grammes de dextrine. Après avoir porté la solution cuprique à la température de l'ébullition, M. O'Sullivan ajoutait le liquide à essayer, et maintenait le mélange à la température de l'ébullition, de douze à quatorze minutes. Ce laps de temps suffisait pour que l'action réductrice de la dextrose et de la maltose s'exer-

çât tout entière; mais, si l'on prolongeait l'ébullition, la quantité d'oxyde de cuivre réduit augmentait graduellement, ce qui provenait sans doute de la transformation lente de la dextrine.

Lorsque trois ou quatre minutes après addition de la solution à essayer la couleur bleue disparaissait, on pouvait la faire reparaître en ajoutant de la solution de cuivre; mais, lorsque deux ou trois additions étaient nécessaires, il fallait recommencer avec moins de solution de sucre; sinon, avec les solutions de maltose ou de dextrose, on obtenait 3 ou 4 pour 100 de moins que la teneur réelle, tandis que, en présence de la dextrine, les résultats étaient relativement élevés.

Lorsque la solution de sucre contient plus de 2 grammes de matière solide dans 100 centimètres cubes, il est nécessaire de peser la quantité nécessaire, car l'usage de la burette peut occasionner facilement une erreur variable entre 2 et 3 pour 100, erreur impossible quand on pèse la quantité de solution que l'on verser. L'exactitude et la certitude des résultats rachètent bien ce qu'il peut y avoir d'un peu plus long dans l'emploi de cette dernière méthode.

c. — Pouvoir rotatoire spécifique.

Pour éviter toute confusion, l'auteur rappelle la définition du pouvoir rotatoire spécifique d'un corps optiquement actif. C'est l'angle dont le plan de polarisation d'un rayon donné est dévié, lorsque ce rayon passe à travers une couche de 1000 millimètres de longueur d'une solution contenant 10 grammes de ce corps, à l'état sec, dans 100 centimètres cubes. M. O'Sullivan s'est servi de l'appareil dit *de Soleil*, construit par Duboscq, de Paris. Les observations ont été faites dans un tube de 220 millimètres de longueur et la rotation $[\alpha j]$ a été déterminée pour le moment où l'observateur avait vu la teinte neutre. M. O'Sullivan insiste sur la nécessité d'éviter tout malentendu à cet égard et de dissiper, par des indications précises, la confusion qui tend à envahir les Mémoires relatifs à des travaux de ce genre. Il désire que les observateurs, en indiquant l'activité optique d'un corps, établissent l'angle qu'ils trouvent pour le pouvoir rotatoire spécifique du sucre de canne dans les conditions de leur travail. Quant à lui, il a trouvé, pour le pouvoir rotatoire de ce corps, $[\alpha j] = 73°.8$. M. O'Sullivan rappelle les formules très-simples employées pour convertir en degrés le nombre de divisions de l'échelle, pour trouver la déviation angulaire correspondant à 1000 centimètres cubes (et non à 220) et celle correspondant à 10 grammes de substance sèche dans 100 centimètres cubes, dans le cas où la solution ne les contiendrait pas.

Après avoir ainsi détaillé les modes d'observation employés, il est temps de passer au travail lui-même et à ses résultats.

I. — La maltose et la dextrine sont les seuls produits de l'action de l'extrait de malt sur l'amidon.

Il importe, pour commencer, de donner un exemple de la manière dont les opérations ont été conduites et dont les calculs ont été dirigés. Nous nous bornerons ensuite à rappeler ces procédés par des indications plus générales.

100 grammes d'amidon de pommes de terre desséchés ont été transformés en empois par la méthode ordinaire, c'est-à-dire qu'ils ont été agités avec 200 centimètres cubes d'eau à 55-60 degrés, et que, aussitôt que les granules ont été complétement dispersés dans le liquide, on a ajouté de 400 à 500 centimètres cubes d'eau bouillante en agitant continuellement. On a ainsi obtenu une gelée transparente et parfaitement homogène. Elle a été refroidie à 60 degrés, et l'on a ajouté l'extrait de 10 grammes de malt, fait à froid, c'est-à-dire la solution filtrée que l'on avait obtenue en traitant du malt finement divisé par de l'eau à la température de 16-20 degrés. Au bout de cinq à six minutes, l'empois était dissous; on a rapidement refroidi la solution et on l'a filtrée pour faire disparaître un léger trouble produit par un peu de matière floconneuse provenant de l'extrait et par des impuretés provenant de l'amidon. Le résidu sur le filtre a donné une coloration bleue avec l'iode.

La liqueur filtrée n'a pas été colorée par ce réactif. Elle contenait une substance qui a donné avec l'oxyde de cuivre une réduction représentée par (α) 44 pour 100 de dextrose. Elle avait un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha j] = + 170°.8$.

Après une évaporation lente, l'oxyde de cuivre, réduit par la matière solide du sirop, représentait (*b*) 45.81 pour 100 de dextrose; le pouvoir rotatoire spécifique avait subi une diminution; on trouvait pour ce pouvoir rotatoire : $[aj] = + 169°.1$.

Si l'on suppose que la réduction dans les deux cas soit due à de la maltose et que le résidu soit de la dextrine, on aura :

$$(a) \qquad \frac{65 \text{ (maltose.)}}{100 \text{ (dextrose.)}} = \frac{44}{x},$$

D'où $x = 67.7$,

Ce qui nous donne 67.7 pour 100 de maltose, et, par suite, 32.3 pour 100 de dextrine;

D'autre part, nous aurons :

$$(b) \qquad \frac{65}{100} = \frac{45.81}{x},$$

D'où $x = 70.5$,

Ce qui nous donne 70.5 pour 100 de maltose, et, par suite, 29.5 pour 100 de dextrine.

Si l'hypothèse que nous avons faite est exacte; si la réduction dans les deux cas est produite par de la maltose; si, de plus, la rotation du plan de polarisation observée correspond avec la rotation calculée conformément à cette supposition, la concordance de la rotation observée et de la rotation calculée confirmera notre hypothèse.

a. Calcul du pouvoir rotatoire d'après les quantités de maltose et de dextrine indiquées plus haut.

Nous avons 67.7 pour 100 de maltose et 32.3 pour 100 de dextrine.

Or, 1 gramme maltose = 15 degrés,

Et 1 gramme dextrine = 21°.4,

D'où :

$$(6.77 \times 15) + (3.23 \times 21.4) = 170°.6$$

b. Calcul du pouvoir rotatoire, d'après les quantités de maltose et de dextrine indiquées plus haut.

$$(7.05 \times 15) + (2.95 \times 21.4) = 168°.9$$

Comparons maintenant :

	Rotation observée.	Rotation calculée, d'après les quantités de maltose et de destrine indiquées plus haut.
a.	170°.8	170°.6
t.	169°.1	168°.9

La concordance de ces chiffres ne laisse pas de doute sur l'exactitude de l'hypothèse qu'ils étaient appelés à vérifier. Cependant, comme le corps réducteur peut être séparé du corps non réducteur, on pouvait prouver d'une manière absolue que le premier était de la maltose et le second de la dextrose.

Cette preuve a été faite par M. O'Sullivan. A cet effet, ce chimiste a évaporé le sirop au bain-marie d'abord, puis sous la cloche de la machine pneumatique, au-dessus de l'acide sulfurique, jusqu'à consistance solide; il l'a repris par l'alcool. Ce liquide ne dissolvant que de la maltose, a laissé un mélange de maltose et de dextrine. En répétant cette opération à plusieurs reprises, M. O'Sullivan est parvenu à isoler ces deux corps. Pour plus de détails, nous renvoyons au Mémoire original. Il nous suffira d'avoir indiqué l'esprit de la méthode.

II. — L'extrait de malt froid n'agit pas sur l'amidon non gélatinisé.

L'expérience a été faite avec de l'amidon desséché à l'air. La liqueur filtrée, au bout de vingt-quatre heures, avait conservé la même densité que l'extrait de malt employé; l'amidon, très-bien lavé avec de l'eau, desséché dans le vide, pendant trente-six à quarante heures, puis à 110° degrés, n'avait perdu que son eau d'hydratation.

L'amidon déshydraté a fixé de l'eau pour former un hydrate. Par suite, la solution a augmenté un peu de densité. Mais l'extrait de malt n'a pas agi sur l'amidon.

III. — L'extrait de malt commence à dissoudre l'amidon à la température de la gélatinisation ou à quelques degrés plus bas.

Les amidons de diverses provenances exigent des températures différentes d'autant plus élevées, en général, que les granules sont plus petits. Il se forme toujours de la maltose et de la dextrine, en proportions définies, si la température à laquelle a lieu la dissolution est inférieure à 63 degrés et si l'extrait de malt n'est pas en grand excès.

IV. — L'extrait de malt dissout l'empois d'amidon à froid (10-20 degrés); il le dissout complétement si la transformation de l'amidon en empois est parfaite.

Dans les décompositions de cette espèce, M. O'Sullivan a trouvé jusqu'à 90 pour 100 de maltose; il a constaté, en outre, un grand nombre de proportions intermédiaires entre cette dernière proportion et celle de 67 pour 100, la maltose augmentant avec la durée du contact et la concentration de l'extrait de malt.

V. — Lorsque l'amidon est dissous par l'extrait de malt à une température inférieure à 63 degrés, si la solution est immédiatement (cinq à dix minutes) refroidie et filtrée, le produit contient invariablement de la maltose et de la dextrine dans des proportions concordant exactement avec 67.85 pour 100 de maltose et 32.15 pour 100 de dextrine, le pouvoir réducteur par rapport à l'oxyde de cuivre étant = 44.1 et le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha j]$ = 170°.6.

Des expériences de M. O'Sullivan il résulte qu'à des températures inférieures à 62-63 degrés l'amidon se dédouble, par l'action de l'extrait de malt, en maltose et en dextrine, conformément à l'équation :

$$(A) \qquad \underbrace{C^{18}H^{30}O^{15}}_{\text{Amidon.}} + OH^2 = \underbrace{C^{12}H^{22}O^{11}}_{\text{Maltose.}} + \underbrace{C^6H^{10}O^5}_{\text{Dextrine.}}$$

Si l'on continue la digestion, dans certaines conditions, la dextrine forme de la maltose par une hydratation graduelle.

VI. — Lorsque l'amidon est dissous par l'extrait de malt à une température comprise entre 64 et 68 — 70 degrés, si la solution est immédiatement refroidie et filtrée, le produit contient invariablement de la maltose et de la dextrine dans des proportions concordant exactement avec 34.54 pour 100 de maltose et 65.46 pour 100 de dextrine, le pouvoir réducteur relativement à l'oxyde de cuivre étant = 22.4 et le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha j]$ = 191°.8.

Ces résultats correspondent à l'équation :

$$(B) \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^{18}H^{30}O^{15} \\ C^{18}H^{30}O^{15} \end{matrix}\right\}}_{\text{Amidon.}} + OH^2 = \underbrace{C^{12}H^{22}O^{11}}_{\text{Maltose.}} + \underbrace{4\,C^6H^{10}O^5}_{\text{Dextrine.}}$$

Dans ce cas, comme dans le cas précédent, si l'extrait de malt n'est pas en excès, le rapport de la maltose à la dextrine n'est pas altéré par trois ou quatre heures de digestion à la température de décomposition; mais si, au contraire, l'extrait de malt est en excès ou s'il est fortement acide, la dextrine forme de la maltose comme auparavant; tandis que, si la digestion est continuée pendant un temps suffisant, la maltose est partiellement convertie en dextrose. Si l'on a fait bouillir la solution avant la digestion, il ne se produit aucune conversion de dextrine en maltose. Si l'on fait digérer, pendant un temps suffisant, avec un excès de malt, la solution non bouillie, la plus grande partie de la dextrine peut servir à former de la maltose, et en faisant varier le temps et la quantité d'extrait de malt, on peut obtenir quelques proportions de dextrine et de maltose.

VII. — Lorsque l'amidon est dissous par l'extrait de malt à des températures de 68-70 degrés, à tel point que l'activité de l'agent transformateur soit détruite, si la solution est refroidie et filtrée au bout de cinq à dix minutes, le produit contient de la maltose et de la dextrine dans des proportions concordant exactement avec 17.4 pour 100 de maltose et

12.6 pour 100 de dextrine, le pouvoir rotatoire du mélange étant $[\alpha j] = +202°.8$ et le pouvoir réducteur de l'oxyde de cuivre étant = 11.3

Ces nombres correspondent à l'équation :

$$(C) \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^{18}H^{30}O^{15} \\ C^{18}H^{30}O^{15} \\ C^{18}H^{30}O^{15} \\ C^{18}H^{30}O^{15} \end{matrix}\right\}}_{\text{Amidon.}} + OH^2 = \underbrace{C^{12}H^{22}O^{11}}_{\text{Maltose.}} + \underbrace{10\,C^6H^{10}O^5}_{\text{Dextrine.}}$$

Le caractère de la dextrine obtenue dans cette décomposition est le même que celui de la dextrine produite conformément aux équations (*A*) et (*B*); elle est graduellement transformée en maltose par un excès d'extrait de malt, mais on peut la laisser en digestion pendant quatre ou cinq heures avec une quantité d'extrait de malt nécessaire pour dissoudre l'amidon, sans qu'elle subisse aucun changement sensible. Si l'on refroidit et que l'on filtre la solution avec soin, la liqueur filtrée n'est pas colorée par l'iode.

M. O'Sullivan fait remarquer qu'il n'a pas établi la proportion de l'extrait de malt à l'amidon, qu'il considère comme étant en excès, parce que tous les malts ne contiennent pas toujours la même quantité d'agent transformateur, et que, par suite, cette quantité ne peut être indiquée qu'approximativement. On peut cependant établir qu'une quantité d'extrait contenant un poids de matière solide égal à 5 pour 100 de l'amidon que l'on a pris est dans tous les cas suffisante pour les réactions. « Il est certain, dit M. O'Sullivan, que l'on obtiendrait des résultats d'une grande importance pour le brasseur et pour le distillateur, en déterminant complétement le pouvoir transformateur des diverses espèces de malt, d'après les principes indiqués ci-dessus. »

M. O'Sullivan conclut en ces termes : « Si l'on considère les phénomènes que j'ai décrits dans ce Mémoire, et si l'on compare les résultats avec ceux obtenus par les personnes qui ont travaillé avec moi sur ce sujet, il ne sera pas difficile de voir d'où proviennent leurs assertions contradictoires et combien il est facile d'en rendre compte. La décomposition de l'amidon en maltose et en dextrine est *moléculaire* et n'a pas lieu conformément à une équation, mais à trois; la transformation de la dextrine en maltose est un acte d'*hydratation lente* et *graduelle*.

LES DERNIERS PROGRÈS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(Extraits puisés dans le dernier rapport de M. A.-W. Hofmann.)

Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, 1876, livraisons de janvier, p. 28; février p. 99; mars, p. 228; avril, p. 398; mai, p. 461; juin, p. 554; juillet, p. 706; août, p. 794; septembre, p. 909; octobre, p. 1025, et novembre, 1108.

Le bore et ses composés.

Par le docteur Ferd. Tiemann, à Berlin.

Bore. — Par ses propriétés, le bore se rapproche le plus du carbone et du silicium. Dans la nature, il n'existe pas à l'état libre; on le rencontre toujours en combinaison, sous forme d'acide borique ou de borate.

Le bore, que Gay-Lussac et Thenard ont isolé les premiers, ne pouvait, pendant longtemps, être obtenu qu'à l'état d'une poudre amorphe d'une couleur brun-noir; la découverte de ses véritables propriétés était réservée à Wœhler et Sainte-Claire Deville, qui commencèrent leurs recherches indépendamment l'un de l'autre, mais les terminèrent en commun.

D'après ces investigateurs, le bore présente deux modifications différentes : il peut être cristallisé, transparent, analogue au diamant, ou bien amorphe et semblable au charbon. Au

commencement, les deux savants crurent avoir découvert une seconde modification de bore cristallisé, qui serait opaque et comparable au graphite; mais de nouvelles observations de Wœhler (1) firent reconnaître que les cristaux opaques n'étaient pas formés par du bore pur, mais par une combinaison de bore et d'aluminium.

Le bore cristallisé s'obtient soit en réduisant l'acide borique anhydre par l'aluminium, à une très-haute température (celle de la fusion du nickel), soit en faisant dissoudre, à la même température, du bore amorphe dans de l'aluminium fondu et en laissant refroidir; on sépare les cristaux de bore, qui sont incrustés dans l'aluminium, en les traitant par un acide.

Dans les deux manières de procéder, il se produit en même temps du borure d'aluminium, sous forme de cristaux hexagonaux, opaques, d'une couleur de cuivre pâle et également insolubles dans les acides; par le lavage, on les éloigne facilement des véritables cristaux de bore.

Le bore cristallise dans le système prismatique à base carrée; suivant les diverses matières étrangères dont il est mélangé, sa couleur est d'un rouge grenat, jaune ou variant jusqu'aux tons clairs des couleurs de détrempe.

Le bore possède à un très-haut degré la propriété de réfléchir et de réfracter la lumière; sous ce rapport, il n'est comparable qu'au diamant.

Les cristaux de bore rayent facilement le corindon et le rubis oriental, corps dont la dureté est voisine de celle du diamant. Le diamant taillé, lui-même, est légèrement attaqué lorsqu'il écrase des cristaux de bore.

Étant données les remarquables propriétés du bore, qui rappellent celles du diamant, on devait s'attendre à ce que l'industrie ne tarderait pas à s'emparer d'une substance aussi précieuse. Jusqu'à présent, cependant, cette attente n'a pas encore été réalisée.

L'étude du bore, en tant que corps simple, et notamment du bore amorphe, a conduit à des résultats qui, bien qu'encore dépourvus d'intérêt industriel, méritent cependant d'être mentionnés, parce qu'ils semblent venir en aide à la théorie de la formation de l'acide borique, qui, lui, est un corps très-important pour l'industrie.

En chauffant du bore amorphe au contact de l'air, il se forme, en même temps que de l'acide borique anhydre, du borure d'azote. Cette affinité du bore pour l'azote est très-remarquable; elle est si grande que le bore enlève de l'azote à une foule de ses composés, à l'ammoniaque, au protoxyde d'azote, etc. Le borure d'azote est très-stable en présence des acides et des alcalis, et c'est à la chaleur rouge seulement qu'il est décomposé, par la vapeur d'eau, en acide borique et ammoniaque.

Avec l'acide sulfhydrique, le bore amorphe se comporte d'une manière analogue; il en extrait le soufre, même à une chaleur modérée, et forme du borure de soufre, combinaison qui se sublime en partie dans le courant d'hydrogène qui est mis en liberté en même temps. Au contact de l'eau, le borure de soufre est décomposé instantanément en acides borique et sulfhydrique.

Acide borique. — Parmi les combinaisons borées ayant une importance pratique, il faut citer en premier lieu l'acide borique H^3BO^3.

Il existe tout formé dans la nature, bien qu'en petites quantités seulement. Il se trouve aussi dans certaines vapeurs volcaniques qui s'échappent du sein de la terre; si, avant de déboucher dans l'atmosphère, ces vapeurs rencontrent de l'eau, elles lui cèdent une partie de leur acide borique, et forment ainsi des solutions étendues d'acide borique.

C'est là l'origine des lagunes d'acide borique de la Maremme de Toscane; des émanations analogues ont été observées récemment en Californie, principalement dans le district de Nevada.

La source mentionnée en premier lieu est très-importante; car, pendant longtemps, la Toscane a seule pourvu l'industrie de la quantité considérable d'acide borique dont elle avait besoin, et encore aujourd'hui, parmi les sources nouvellement découvertes et également très-abondantes, celles de la Toscane occupent le premier rang.

(1) Wœrler. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 268.

Un article spécial, par le docteur Charles Kurtz, a été consacré, dans ce rapport (p. 1236), à l'obtention de l'acide borique en Toscane.

Quelques volcans dégagent de l'acide borique libre qui a été volatilisé par la vapeur d'eau; en sortant du cratère, il se dépose sur les rochers qui en bordent l'ouverture. Dans le cratère de l'île Volcano, on trouve des quantités considérables d'acide borique mélangé à du soufre et du sel ammoniac; on en trouve aussi, mais en quantité moindre, dans le cratère du Vésuve, etc. Dans l'île Volcano, l'acide borique est l'objet d'une exploitation industrielle.

Lorsque l'acide borique cristallisé, H^3BO^3, est séché à 100° centigrades, de l'eau s'en va, et il reste un acide borique moins hydraté (acide métaborique) :

$$H^3BO^3 - H^2O = HBO^2$$

Celui-ci, chauffé au rouge, perd une nouvelle quantité d'eau, et il se forme un acide borique anhydre :

$$2HBO^2 - H^2O = B^2O^3$$

Lorsque l'acide borique est maintenu pendant longtemps à une température de 140 à 160 degrés, il perd une quantité d'eau supérieure à celle qui correspond à la formation de l'acide métaborique (HBO^2), mais ne passe pas encore à l'état d'anhydride (B^2O^3). C'est un second acide intermédiaire qui se forme; il dérive de 4 molécules d'acide borique, d'après l'équation :

$$4H^3BO^3 - 5H^2O = H^2B^8O^7$$

Cet acide présente un certain intérêt, en ce que le sel de sodium secondaire, qui lui correspond, constitue la combinaison la plus importante de l'acide borique, le borax.

Par la réunion d'un nombre encore plus grand de molécules d'acide borique abandonnant plus ou moins d'eau, d'autres acides intermédiaires peuvent se produire, desquels on peut faire dériver les différents borax naturels (1).

Les applications directes de l'acide borique sont peu nombreuses. Les grandes quantités qu'on en produit chaque année sont employées, en majeure partie, à la fabrication du borate de sodium ou borax.

Borax. — Il existe dans le commerce deux sortes de borax : le borax ordinaire ou prismatique, avec 10 molécules d'eau de cristallisation, et le borax octaédrique, dit aussi *borax des bijoutiers* ou d'*écorce*, qui est cristallisé avec 5 molécules d'eau. Ce dernier sel s'obtient en laissant refroidir lentement une solution de borax d'un degré de concentration déterminé (30° Baumé); la cristallisation du borax octaédrique commence à 79° centigrades, et se continue jusqu'à ce que la température de la liqueur soit descendue à 56 degrés. Si la liqueur se refroidit davantage, il ne se sépare plus que du borax ordinaire, c'est-à-dire à 10 molécules d'eau. Il paraît que si l'on prolonge l'ébullition du liquide pendant plusieurs heures, il se forme, pendant le refroidissement, une plus grande quantité de cristaux, lors même que la température se trouve un peu au-dessous de 56 degrés.

Dans l'industrie, pour obtenir le borax ordinaire ou prismatique, on fait des solutions étendues, de 20 à 22° Baumé seulement, qu'on laisse également refroidir le plus lentement possible, et l'on recueille les cristaux qui se précipitent avant que la liqueur se soit refroidie à 27 degrés; à une température inférieure, le borax qui se sépare est, le plus souvent, légèrement coloré. Dans cette opération, il ne se forme que du borax à 10 molécules d'eau.

Pour obtenir de gros cristaux, il est indispensable que le refroidissement soit extrêmement lent; dans le cas contraire, les cristaux, outre leurs petites dimensions, s'ébrèchent facilement, se morcellent et éclatent pendant la soudure.

D'après Schwartzenberg, on n'obtiendrait de gros cristaux que si la solution de borax contient un peu plus d'alcali qu'il n'en faut pour la composition du borax; c'est pourquoi, lorsqu'on fait recristalliser le sel, on ajoute 5 pour 100 de son poids, d'après d'autres indications, 12 pour 100, de carbonate de soude cristallisé, qui, en même temps, sert à entraîner les terres alcalines qui pourraient se trouver mélangées au produit.

---

(1) Comparer aussi p. 1226 et 1235 de ce rapport.

La préparation du borax, au moyen de l'acide borique, est une opération extrêmement simple, si l'acide est pur; on n'a alors qu'à prendre du carbonate de soude et de l'acide borique, dans les proportions pondérales nécessaires pour la composition du borax, et à faire dissoudre dans de l'eau chaude jusqu'à une concentration convenable de la solution; pendant la cristallisation qui suit cette opération, on observe les mesures de précaution indiquées plus haut.

Mais l'acide borique du commerce est loin d'être chimiquement pur; il renferme des quantités notables de sulfates d'ammoniaque (8 pour 100 et plus), de magnésium, de chaux, de soude, auxquels souvent s'ajoutent les chlorures de ces métaux, etc. Autrefois on transformait cet acide impur en borax, en le traitant par du carbonate de soude, exclusivement par voie humide. Le procédé employé était le suivant : 100 parties d'acide borique exigent 110 à 120 parties de carbonate de soude cristallisé ou leur équivalent de soude caustique. On dissout d'abord le carbonate, puis on introduit l'acide borique par portions d'environ 10 livres. La réaction a lieu dans un appareil dont les dispositions sont telles que l'ammoniaque qui, en même temps que l'acide carbonique est mis en liberté, se développe par l'action du carbonate de soude sur les sels ammoniacaux de l'acide borique, peut se rendre dans un second vase rempli d'acide chlorhydrique ou sulfurique pour former du sulfate ou du chlorure d'ammonium qui peuvent être utilisés. On clarifie le liquide en laissant déposer pendant dix ou douze heures, et on le distribue ensuite, pour la cristallisation, dans des vases de plomb emboîtés dans des caisses de bois.

Les eaux-mères peuvent resservir dans les opérations suivantes. Mais l'acide borique brut renfermant une grande quantité de sulfates qui, en présence du carbonate de soude, passent tous à l'état de sel de Glauber, ce sel s'accumule bientôt dans les eaux-mères, au point d'y cristalliser. La température à laquelle le sel de Glauber est le plus soluble est celle de 33° centigrades; il ne commence à cristalliser, même en supposant que la solution en soit saturée, que lorsque le borax s'est complétement séparé du liquide. En conséquence, les cristaux de borax étant déjà formés, on soulève les eaux-mères dès que la température touche à 33 degrés; on les laisse se refroidir davantage dans d'autres vases; afin de séparer le sulfate de soude, on évapore convenablement les eaux-mères de cette dernière cristallisation, et on laisse de nouveau refroidir; c'est en procédant ainsi qu'on peut encore obtenir une certaine quantité de borax impur.

La préparation du borax par voie humide, autrefois exclusivement employée, et encore aujourd'hui très-fréquemment en usage, est, d'après G. Lunge (1), remplacée, depuis quelque temps, dans certaines fabriques, par un procédé par voie sèche.

On fond, dans un four à flamme, de l'acide borique brut avec la moitié de son poids de carbonate de soude calciné. Les gaz qui se développent (acide carbonique et ammoniaque) sont dirigés dans une chambre de condensation, dans laquelle toute l'ammoniaque se précipite à l'état de carbonate. La matière fondue est lessivée dans des marmites de fer. On clarifie la solution et on la distribue dans de petits vases, où on la laisse refroidir le plus lentement possible, afin d'obtenir de beaux cristaux.

Comme cela a lieu dans toutes les opérations qui s'exécutent dans le four à flamme et dans des vases de fer, la solution renferme du fer, qui est suspendu dans la liqueur sous forme d'oxhydrate à l'état tellement divisé qu'il ne peut pas être séparé en laissant simplement se déposer par le repos. Mais Lunge décrit un artifice, au moyen duquel on obtient cette séparation :

On mélange la solution de borax avec une petite quantité de résidus de la fabrication de soude (40 quintaux de lessive avec $^1/_2$ kilogramme de résidus) qui, comme on sait, en outre de chaux libre et de chlorure de calcium, renferment beaucoup de carbonate et de bisulfure de calcium. Ce dernier forme, avec l'oxhydrate de fer, du sulfure de fer et de l'hydrate de chaux; simultanément une petite quantité de borate de calcium est précipitée par la chaux.

---

(1) G. Lunge. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXI, p. 370. *Wagner's Jahresbericht*, 1865 p. 247.

Le sulfure de fer est lui-même une substance volumineuse et se déposant difficilement, mais il est entraîné par le borate de calcium formé en même temps, et qui est insoluble et plus dense que lui; le liquide devient ainsi rapidement limpide.

Borax et autres borates naturels. — Le borax naturel renferme dix équivalents d'eau d'hydratation ; il forme un minerai désigné sous le nom de *tincal*. On le trouve dans l'Amérique méridionale, mais principalement en Asie : dans le Thibet, l'île de Ceylan, la Perse; il en existe aussi de grandes quantités dans l'Amérique du Nord, notamment dans la Californie; Enfin, lorsque les lacs, dont les eaux renferment du borax, se dessèchent, ils abandonnent du borax qui recouvre leur fond. Les sources du Thibet et de l île de Ceylan sont connues depuis longtemps; avant le développement de l'industrie de l'acide borique de Toscane, tout le borax du commerce provenait exclusivement de ces sources.

Daubrée (qui a puisé beaucoup dans des manuscrits inédits de Mercadieu) (1) nous fournit des détails intéressants sur la découverte du borax dans la Californie.

MM. Veatch et Trask remarquèrent, en 1854, que l'eau de certaines sources thermales de la Californie, en s'évaporant, abandonnait des cristaux qui, par leurs propriétés extérieures, avaient la plus grande ressemblance avec le borax, et qui, soumis plus tard à l'analyse chimique, furent reconnus être en effet formés par ce sel. La première impulsion étant ainsi donnée, on trouva bientôt dans le voisinage un grand nombre d'autres sources d'eau chaude renfermant du borax. Enfin, un chasseur découvrit sur les bords du lac Limpide (Clear Lake) de beaux cristaux dispersés au milieu d'une terre blanche et poussiéreuse qu'un Anglais, qui autrefois avait été employé dans une fabrique de borax, reconnut immédiatement pour du borax. On s'assura que cette eau était très-chargée de borax, et une association se forma aussitôt pour exploiter la nouvelle source (2).

Le lac Limpide, qui fut appelé plus tard lac de Borax (*Borax lake*), est situé dans une petite péninsule de la Californie, au nord de San-Francisco, dans le Napathal. C'est le cratère rempli d'eau d'un volcan éteint, il est long en moyenne de 4000 pieds, et large de 1800 pieds; de temps à autre, il se dessèche complètement (3). 13 gallons d'eau (58 litres $^1/_2$) fournissent environ 1 livre de borax cristallisé. Le fond du lac est formé par une vase bleuâtre dans laquelle sont incrustés des cristaux de borax. D'après Daubrée, cette vase, jusqu'à 3 mètres au-dessous de la surface, contient, dans 100 parties :

Borax	15 parties.
Carbonate de soude	28 —
Sel de cuisine	8.25 —

La vase prise à une profondeur de 20 mètres donna encore, par l'analyse, 3, 5 pour 100 de borax.

Pour obtenir le borax, on enfonce dans le lac des caisses de fer, on enlève l'eau avec des pompes, et on retire la lave qui forme le fond.

Des ouvriers chinois séparent les cristaux tout formés; le reste, épuisé avec de l'eau, fournit, par l'évaporation, de nouvelles quantités de cristaux.

D'après Philipps (4), on retire journellement du lac de Borax environ 15,000 kilogrammes de borax brut. Celui-ci renferme, dans 100 parties :

Borax sec	51.85
Eau de cristallisation	45.44
Matières insoluble	1.42
Sulfate de sodium	0.06
Sel marin	0.08
Phosphate de sodium	1.15

(1) Daubrée. *Rapport du jury international de l'Exposition universelle de 1876 à Paris*, p. 226.

(2) *Deutsche Industrie Zeitung*, 1867, p. 88.

(3) Arch. Campbell. *Chemical News*, 1870, n° 535, p. 90. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCVI, p. 584.

(4) H. Philipps. *Bulletin de la Société d'encouragement*, décembre, 1869, p. 712. *Chemical News*, 1870, n° 534, p. 82.

Le lac Ourmiah, en Perse, est une autre source de borax qui n'est bien connue que depuis quelque temps. L'eau de ce lac contient, d'après M. Abich, $^1/_2$ pour 100 de borax (1).

Le minerai d'acide borique le plus important après le tincal, c'est la boronatrocalcite, borate double de calcium et de sodium, qui, d'après Rammelsberg, doit être réprésenté par la formule

$$Na^2 B^4 O^7 + 2 Ca B^4 O^7 + 18 aq.$$

Des gisements considérables de ce minerai se trouvent dans le Chili et le Pérou, dans la proximité du champ de salpêtre bien connu; près de Windsor-sur-Clifton, dans la Nouvelle-Écosse, sur la côte occidentale de l'Afrique, et dans la Californie.

La boronatrocalcite forme généralement des dépôts à ciel ouvert, constitués par une terre de structure sablonneuse entremêlée abondamment de tubercules, dont le volume varie depuis celui d'une noisette jusqu'à celui d'un œuf d'oie.

La cassure de ces petites masses est cristalline, rayonnée, d'un éclat soyeux, d'une couleur blanc grisâtre, quelquefois d'un blanc pur.

M. H. Reck (2) a fourni des renseignements sur les gisements de boronatrocalcite de la province de Tarapaca, dans le Pérou.

Le minerai se trouve dans la Pampa del Tamarugat, sur les limites du champ de nitre, ou isolément; il se présente sous la forme de conglomérats volumineux incrustés dans une terre glaise, molle et blanchâtre. Les ouvriers occupés au travail de l'extraction reconnaissent la présence de ces masses à un signe extérieur, qui consiste en ce que sur ces points la surface est recouverte d'une croûte, mince mais solide, formée de chaux, de sable et de borax.

On écarte la croûte, et au moyen de pelles on retire les tubercules du sable qui en est rempli souvent jusqu'à 3 ou 6 pieds de profondeur. Les tubercules isolés renferment encore environ 10 pour 100 d'humidité dont il est facile de les débarrasser; on les dessèche, puis on les met dans des sacs dans lesquels ils sont livrés au commerce.

Des communications détaillées sur les mines de boronatrocalcite de la Névada ont été faites par M. O. Loew, dans un rapport imprimé spécialement dans un but intéressant le commerce; ce mémoire n'a pas paru jusqu'à ce jour dans les journaux scientifiques; le rapporteur doit sa connaissance à la bonté de M. le Conseiller de commerce Kaufmann, à Berlin; nous en extrayons les renseignements les plus importants, que nous reproduisons dans les termes mêmes dont s'est servi l'auteur.

Dans la partie nord-ouest de la Névada, à proximité immédiate du chemin de fer Central-Pacifique, sur une hauteur de 4500 pieds au-dessus du niveau de la mer, se trouveHotsprings, ainsi nommé à cause de la présence des sources dont l'eau a une température voisine de celle de l'ébullition. L'air y est généralement sec; il pleut rarement depuis le mois de mai juqu'au mois d'octobre. Les différences de température sont considérables dans de courts espaces de temps; il y en a de 20 et de 24° centigrades dans la même journée. L'atmosphère est rarement calme, il règne presque constamment des vents violents, qui soulèvent souvent des tempêtes de sable, et font tournoyer haut dans les airs tout ce qui couvre la surface de la terre.

Le seul végétal de quelque hauteur et un peu abondant est un arbuste de 2 à 3 pieds d'élévation, le *sage-brush* ou *grease-wood*. Sur le sol de sable quartzeux nu et sec, il ne pousse point d'herbe; cependant, sur ce terrain de lave et de sable méprisé même par Poa, qui d'ordinaire est si peu difficile, j'ai trouvé, disséminées sur divers points, quelques plantes intéressantes en fleurs; j'en ai même ramassé une douzaine environ d'espèces différentes dans mes excursions.

Le monde des insectes est parcimonieusement représenté.

Parmi les vertébrés, on trouve l'agile lézard gris à collier rouge; un autre lézard, appelé grenouille à cornes, ayant la largeur d'une tortue, deux cornes et la peau grise, pointillée noir et jaune et rayée de rouge *(phrynosoma comatum)*; le lièvre de prairie *(jackars rabbit)*, qui

(1) Daubrée, dans le Mémoire déjà cité.

(2) H. Reck. *Berg. u. hüttenm. Ltg.*, 1863, p. 228. *Wagner's Jahresbericht*, 1863, p. 352.

n'a que le *sage-brush* pour unique nourriture. On rencontre aussi l'aigle et des pigeons voyageurs.

Aussi loin que peut atteindre le regard, l'horizon est couvert de montagnes nues, dont les massifs sont formés par une lave noire et poreuse, très-siliceuse, et qui tombe difficilement en efflorescence. Dans les vallées, le terrain de sable et celui d'argile, souvent superficiel, mais généralement sous-jacent au premier, sont fréquemment imprégnés de sel marin et de sel de Glauber; et après une pluie récente, la surface du sol, redevenue sèche, a la blancheur éblouissante de la neige fraîchement tombée. Dans quelques autres vallées voisines, le sol est pénétré par du carbonate de soude, rarement par du phosphate de soude. — Partout où une croûte blanche se montre constamment à fleur de terre, le peuple invariablement la baptise du nom d'*alcali*.

Ces efflorescences salines constituent un phénomène tout à fait singulier pour une chaîne de montagnes d'une grande étendue. Dans le sable de certaines vallées de ces montagnes, se trouvent des nids de boronatrocalcite plus ou moins mélangée d'impuretés.

Ce qui est encore remarquable dans ces mêmes montagnes, c'est un grand nombre de sources thermales. Il y a ici, particulièrement à Hotsprings, huit sources chaudes en activité; sept d'entre elles sont à peine séparées les unes des autres par quelques pieds de distance, mais la huitième est à 200 pieds environ vers le nord.

Cette dernière source a un bassin de près de 50 pieds carrés et une embouchure de $^3/_4$ de pied carré; la température est 87°.7 centigrades. Elle est tantôt plus et tantôt moins active. On explique cela par l'influence de la lune; cependant j'ai vu l'activité de la source augmenter aussi quand la lune n'était pas visible sur cet hémisphère. L'eau de cette source a une saveur légèrement salée, et en s'écoulant et s'évaporant, elle recouvre tout sur son passage d'une croûte de silice. Elle est complétement neutre et fournit, par l'évaporation, 0.2421 pour 100 de résidu salin composé de :

Bicarbonate de soude.....	0.0020
Chlorure de sodium.....	0.1349
Sulfate de soude.....	0.0693
Oxyde de fer et alumine.....	0.0015
Sulfate de chaux.....	0.0047
Silice.....	0.0297

Parmi les sept sources mentionnées en premier lieu, une seule a un périmètre considérable; elle se fait jour au milieu d'un lit de roche, et en se répandant elle disparaît de nouveau dans la profondeur. L'eau de cette source paraît inépuisable; quelque quantité qu'on en retire, son niveau reste toujours le même. Sa température est de 82°.2 centigrades, et, là où la buée chaude affleure le flanc des montagnes s'est fixé un cryptogame visqueux d'une couleur vert foncé. Dans le voisinage immédiat de la source pousse un peu d'herbe, phénomène si rare ici, et quelques autres petites plantes, qui ne parviennent jamais plus loin sur le terrain sec (*polygonum aviculare*, *thlaspi arvense*).

A 3 pieds vers le sud du grand bassin, est un trou de 2 pieds de diamètre, se continuant par un trajet descendant verticalement, duquel jaillit la source la plus chaude; elle a 91°.1 centigrade.

Si de ces sources claires nous nous dirigeons un peu au nord, nous rencontrons à peu de distance des monticules jaunâtres ou d'un bleu sale, du centre desquels de l'eau en partie vaporisée rejette d'une manière continue de l'argile délayée et diverses autres particules minérales. Ces geisers boueux sont au nombre de huit, mais ils ne sont pas tous actifs simultanément.

A quelques centaines de pieds, directement au nord de ces sources chaudes, s'élève une petite colline escarpée dont la masse fondamentale est formée par de la lave, mais qui est recouverte d'une croûte épaisse et dure, poreuse comme l'éponge de mer et d'une couleur tantôt blanche, tantôt rougeâtre. A n'en pas douter, nous avons devant nous les incrustations siliceuses d'un ancien geiser puissant qui lançait dans l'air une colonne d'eau bouillante à une hauteur de plusieurs centaines de pieds (aujourd'hui encore les sources de Montana, découvertes il y a quelques années seulement, s'élèvent jusqu'à 200 pieds), recouvrant tout

autour de lui de silice et abandonnant au fond des chemins creux du sel de Glauber, du plâtre, du sel marin et du borax.

Il a dû exister ici plusieurs de ces geisers, car, à trois milles vers le sud, dans le voisinage des gisements de borax, j'ai rencontré sur une colline plate une bouche de cratère qui doit avoir appartenu à un geiser.

Quant à la période géologique à laquelle ces geiser étaient en activité, il sera peut-être possible de l'établir par l'étude de quelques fossiles pétrifiés; après avoir longtemps cherché, j'ai trouvé une fois un mollusque peu distinctement reconnaissable, mais qui visiblement appartient à une période récente.

La couche d'argile qui comblait le cratère de ce dernier geiser donnait une forte réaction avec l'acide nitrique, et contenait en outre du chlorure et du sulfate de sodium.

Relativement à la formation de la boronatrocalcite, on peut admettre qu'elle prend naissance, après l'évaporation de l'eau du geiser, par la réaction entre le plâtre et le borax; et je crois qu'au moyen de ces deux corps, employés dans les proportions convenables, on pourrait produire artificiellement ce minerai.

Les gisements de boronatrocalcite. — La possession est divisée, par le chemin de fer Central-Pacifique, en une partie orientale et une partie occidentale. Dans la partie occidentale se trouve la maison de la station; dans la partie orientale sont le bâtiment de la fabrique, les sources chaudes et le champ de borax actuellement cultivé.

Champ occidental. — En marchant droit à l'ouest et en faisant ensuite près de 1,500 pas dans la direction nord-ouest, je vis, par les nombreuses fouilles qui y sont organisées, que la terre la plus riche en minerai se trouvait dans les collines sablonneuses et non dans le terrain argileux sous-jacent à ces amas de sable et mis à découvert dans leurs intervalles. De ces collines, d'un volume de 40 à 50 pieds cubes, j'ai compté en moyenne 20 par chaque 10,000 pieds carrés; en d'autres termes, les 10 pour 100 environ de la partie ouest et nord-ouest du champ occidental sont de la bonne terre à borax; au contraire, la partie est et centrale de ce même champ occidental contient des gisements de borax en une couche uniforme de 1 pied à 1 pied $^1/_2$ de profondeur. Dans la partie sud, toujours du champ occidental, à 400 pieds dans la direction sud-ouest, au sud de la maison de la station, j'ai rencontré un lac desséché dans le lit duquel, jusqu'à une profondeur de 2 pieds, se trouve un dépôt de borax très-abondant.

On reconnaît immédiatement ce dépôt aux nombreuses particules légères, blanches et brillantes, qui sont partout mêlées au sable gris ou jaune, ou forment, si elles sont en quantité plus grande, des tubercules semblables à des boules de neige que les ouvriers appellent « *cotton balls*, » balles de coton.

Diverses analyses, que j'ai instituées avec des échantillons de ce champ, donnèrent de 13 à 32 pour 100 de boronatrocalcite.

Les quantités de matière susceptible d'être mise en œuvre sont vraiment énormes dans ce champ, elles paraissent pouvoir suffire à une exploitation grandiose pour vingt-cinq ans au moins, et doivent fournir plus de 20,000 tonnes de borax.

Champ oriental. — Entre les sources thermales et ce champ s'étendent plusieurs collines de lave de 2 milles anglaises $^1/_2$ de longueur. Dans la vallée, du côté sud de ces hauteurs, se trouvent, distribués dans plusieurs grands nids ou poches, des dépôts abondants de boronatrocalcite auxquels se rattachent des gisements de sel de Glauber et de sel marin, plus ou moins mélangés de sable ou d'argile.

Dans la partie est de ce champ se trouve l'Eaglebutt, colline de lave escarpée de 60 pieds de hauteur; elle marque la limite sud-est de la possession. Derrière cette colline, il n'y a que très-peu de borate. De la colline jusqu'aux ateliers de lavage qui avaient servi auparavant, et de là jusqu'au chemin de fer, j'ai, dans toutes les directions, organisé des fouilles afin de déterminer la position, la longueur et la largeur des nids de borate. J'ai trouvé la profondeur des nids très-variable, le plus souvent elle était de $^1/_2$ pied; dans le nid le plus méridional et sur quelques autres points elle était de 2 à 2 pieds $^1/_2$.

Au-dessous du sable boracique est une argile qui ne renferme absolument aucune trace de borate ; ce qui ruine complètement l'hypothèse que des eaux chargées de borax existent dans la profondeur du sol et, en s'élevant dans l'air, déposent continuellement de nouvelles quantités de borate. Le phénomène de la « *refloraison* » est particulier seulement et exclusivement au sel de Glauber qui, lorsque la couche superficielle est enlevée, entre en dissolution dans les couches inférieures, sous l'action de la chaleur du sable éclairé par le soleil, et, dissous dans sa propre eau de cristallisation, se présente à la surface, sous la forme d'une croûte blanche — sulfate de soude effleuri.

Après une pluie, le sel, de nouveau pourvu de son eau de cristallisation, redescend quelques pouces plus profondément dans la terre et s'y dépose, avec 10 molécules d'eau, en petits cristaux, entre les grains de sable.

Dans le cours des nombreuses fouilles, j'ai rencontré souvent des boules de sel de Glauber, qui pesaient deux ou trois livres,

J'ai trouvé la teneur en borate des différents endroits variable entre 10 à 37 pour 100, et je crois que c'est l'évaluer trop faible en disant que la matière brute doit donner en moyennement 15 pour 100 de borax. Dans ce champ oriental, 1,400,000 pieds carrés doivent être considérés comme de la bonne terre à borax, dont la valeur en borate doit être estimée au moins à 10,000 tonnes.

Voici quelques analyses détaillées :

I. — *Produit d'une richesse moyenne, pris au sud-est du lavoir.*

Boronatrocalcite	22.13
Chlorure de sodium	2.80
Sulfate de sodium	2.62
Sulfate de calcium	6.17
Carbonate de calcium	3.01
Carbonate de magnésium	0.79
Argile	19.70
Sable de quartz	26.03
Eau	15.04
	98.29
Traces d'iode, potasse et perte	1.71
	100.00

La présence de l'*iode*, bien qu'en petite quantité, mérite attention ; il ne serait pas étonnant que l'on trouvât dans le voisinage une terre plus riche en iode.

II. — *Analyse d'un échantillon pris dans le nid nord.*

Borate de calcium (1)	27.13
Carbonate de calcium	1.79
Sulfate de calcium	Trace
Chlorure de sodium	1.01
Sulfate de sodium	0.55
Argile ferrugineux	9.78
Sable quartzeux	49.02
Eau	10.25
	99.53
Traces d'iode, potasse, magnésie, matières organiques et perte	0.47
	100.00

(1) Il est à remarquer ici que les quantités des sulfates de calcium et de sodium sont relativement faibles, et que la boronatrocalcite est transformée en borate de calcium. Cet échantillon ayant été pris sur une petite pente, on peut admettre que l'eau infiltrée a provoqué la double décomposition entre le sulfate de calcium et la boronatrocalcite ; il s'est produit du borate de calcium d'un côté et du sulfate de sodium de l'autre ; ce dernier a été dissous et entraîné.

III. — *Analyse d'une croûte saline, au sud du lavoir.*

Chlorure de sodium	30.06
Sulfate de sodium	11.85
Boronatrocalcite	1.65
Sable quartzeux	37.75
Eau	17.69
	99.00
Traces de potasse, de magnésie, etc., et perte	1.00
	100.00

Comme appendice à la communication de M. Loew, nous ajouterons que l'auteur du présent Rapport a eu, lui aussi, plusieurs fois l'occasion d'analyser des échantillons de la provenance ci-dessus; il a reçu pour les analyser, une première fois, une assez grande quantité de tubercules de boronatrocalcite pure, blanche; dans un autre envoi, c'était un mélange salin, gris foncé et humide, qui contenait de l'acide borique. Les tubercules, dont quelques-uns étaient très-volumineux, renfermaient, incrustée dans leur masse, une faible quantité de sable; leur valeur en acide borique oscillait, dans les analyses exécutées directement avec la substance reçue, entre 40 et 44.5 pour 100. Leur teneur en soude entre 5 et 7 pour 100, en chaux entre 11 et 14 pour 100; la quantité d'eau variait entre 32 et 36 pour 100. Les tubercules contenaient aussi 1 à 2 pour 100 de sel marin; la plupart renfermaient des quantités variables de sulfates et une très-petite quantité de potasse. Un des tubercules, d'une apparence particulièrement favorable, fut traité de la manière suivante : il fut dépouillé de sa croûte extérieure, sa masse fut facilement écrasée, et les parties poussiéreuses séparées par le tamisage; les écailles cristallines retenues par le crible furent soumises à l'analyse; on pouvait y démontrer encore quelques légères impuretés consistant en sel marin (0.8 pour 100); mais, pour tout le reste, on obtint des chiffres qui, en tenant compte de l'impureté en sel marin, concordaient, jusqu'à quelques dixièmes pour 100 près, avec ceux obtenus par Rammelsberg, dans l'analyse de la boronatrocalcite d'Iquique, ainsi qu'avec les valeurs qui se déduisent de la formule de Rammelsberg :

$$Na^2B^4O^7 + 2\,CaB^4O^7 + 18\,Aq.$$

Le mélange demi-salin, gris-noir et humide, mentionné plus haut, avait la composition suivante :

Sable et résidu insoluble	25.81
Eau	29.83
Oxyde de fer	0.89
Alumine	1.05
Chaux	14.36
Magnésie	0.60
Acide sulfurique	17.42
Acide phosphorique	0.07
Sel marin	1.46
Oxyde de sodium	2.85
Acide borique	5.66
	100.00

La boronatrocalcite ne se rencontre qu'exceptionnellement dans un état presque pur; le plus souvent, elle est souillée par des incrustations de sel marin, de sulfate de sodium et de sulfate de calcium. Sous l'influence de l'eau chaude, et par suite aussi par une action prolongée de l'eau à température ordinaire, elle se scinde en borate de calcium soluble et en borate de calcium insoluble; rien d'étonnant, par conséquent, si à la place où il y avait originairement de la boronatrocalcite, on trouve souvent du borate de calcium.

Parmi les borates de calcium naturels, on en a distingué deux qui sont des minéraux particuliers, la rhodizite $CaB^2O^4 + 2\,H^2O$, et la hayesine ou hydroborocalcite $CaB^4O^7 + 6\,H^2O$, et l'on a donné ces noms et ceux de *tincalcite* et d'*hydroboracite*, en général, aux minerais de

borate de soude et de chaux de toute provenance, qui contiennent des borates de calcium et de sodium.

Mais Krant (1) conclut des analyses qui précèdent ainsi que d'autres exécutées par lui-même, que, compte étant tenu des incrustations, la composition des minéraux désignés par les noms qu'on vient d'énoncer peut être ramenée à la formule :

$$2\,(CaNaB^5O^9) + 15\,H^2O$$

qu'il donne comme la véritable formule de la boronatrocalcite.

— Les borotitanates, tels que la warwickite ou enceladite, et les borosilicates : datolithe, botryolithe, danuburite, axilite et tourmaline, sont sans valeur pour l'industrie, parce qu'ils ne se présentent qu'isolément et en très-petite quantité,

Quelques borates, cependant, qu'on rencontre dans des salines, présentent un certain intérêt, tels sont : la boracite,

$$2\,(Mg^3B^8O^{15}) + MgCl^2$$

qui existe implantée dans du plâtre et dans de l'anhydrite, dans les mines de sel gemme de Lünabourg et Seegeberg, dans le Holstein; la stassfurtite (2) :

$$2\,(Mg^3B^8O^{15}) + MgCl^2 + H^2O$$

que l'on trouve dans les dépôts salins de Stassfurt, où elle a été exploitée pendant un certain temps.

Ces deux corps existent en trop petite quantité pour pouvoir donner lieu à une entreprise de fabrication d'acide borique; mais, comme on le verra plus loin, leur présence dans les salines offre un intérêt théorique au point de vue de la formation des borates.

Traitement des minéraux d'acide borique. — Le borax brut (tincal) ne peut pas être employé directement et tel qu'on l'extrait de ses gisements; il a besoin d'être purifié par la cristallisation.

Le minerai importé en Europe de la Chine et des Indes forme ordinairement de petits cristaux d'une couleur bleu verdâtre; ces cristaux sont recouverts d'une substance grasse, semblable à du savon. Pour enlever cet enduit, avant de dissoudre les cristaux, on les traite par la chaux, ce qui rend la matière grasse insoluble, ou bien on lave préalablement avec de la lessive de soude, tant que le liquide s'écoule coloré; par ce moyen, le savon se dissout et est entraîné facilement en rinçant avec de l'eau.

Les cristaux de borax purs obtenus avec le tincal se sont, pendant longtemps, distingués de ceux obtenus par une voie différente, en ce que, chauffés, ils fondaient tranquillement et ne projetaient pas d'éclats au contact d'un métal chaud. Suivant Stohmann (3), ils doivent cette propriété à des traces de matière grasse que le borax retient opiniâtrement même après plusieurs cristallisations. Aujourd'hui, cependant, les inconvénients auxquels il est fait allusion sont aussi parfaitement écartés dans le borax artificiel par une cristallisation soignée parfois aussi par une addition de solution de tincal.

En dehors du tincal, le seul minerai de borax exploité encore aujourd'hui est la boronatrocalcite, si l'on emploie cette dénomination dans le sens expliqué plus haut.

Lorsqu'on a à traiter un minerai relativement pur, on se borne à le réduire en une poudre fine, à le délayer dans l'eau et à ajouter autant de carbonate de soude qu'il en faut pour décomposer le carbonate de calcium en présence. On chauffe ensuite, pendant quelque temps, à 100 degrés, on laisse déposer et on soutire la liqueur, qui est une solution de borax, pour la faire cristalliser. Le carbonate de calcium qui reste est soumis à un lavage, et la lessive faible qui en résulte est utilsée dans des opérations ultérieures.

Malheureusement, la boronatrocalcite renferme le plus souvent de grandes quantités de plâtre qui transforme une quantité équivalente de carbonate de soude en sel de Glauber,

---

(1) Krant. *Archiv. der Pharmac.*, t. CLXII, p. 25.

(2) Voyez aussi : F. Bischof. *Die Steinsalzwerke bei Stassfurt*, Halle, 1864; et l'article du docteur Frank sur la potasse de Stassfurt, qui suit immédiatement le présent.

(3) *Muspratt's Chemie, bearbeitet von* Bruno Kerl et F. Stohmann, 3e édit., t. Ier, livr. 24, p. 1502.

lequel est relativement sans valeur; fréquemment aussi de grandes quantités de ce sel existent, toutes formées, dans le minerai brut, et sa présence complique d'une manière fâcheuse la préparation du borax pur. On a essayé, au moyen d'une quantité considérable d'acide sulfurique, de transformer le carbonate de calcium en plâtre et en acide borique soluble; et des solutions obtenues, qui, à côté du borax, ne devaient renfermer essentiellement que de l'acide borique libre, on voulait extraire directement du borax par saturation avec du carbonate de sodium. On a aussi décomposé complétement le minerai par l'acide chlorhydrique pour préparer d'abord de l'acide borique cristallisé; mais, jusqu'à présent, toutes ces méthodes n'ont pas obtenu le succès désiré.

G. Lunge (1) considérait le dernier de ces procédés comme étant encore le meilleur de tous. Il recommandait de pulvériser d'abord le minerai, puis de le laver; le plâtre, plus lourd, se séparerait ainsi facilement de la boronatrocalcite moins pesante, et une partie des sels solubles (sel commun, sel de Glauber) serait entraînée en même temps.

On faisait, dans ce but, digérer la matière, puvérisée et lavée, avec une quantité d'acide chlorhydrique, correspondante à la teneur du minerai en borates de calcium et de sodium, jusqu'à dissolution à peu près complète de cette poudre. On laissait alors la solution se déposer à chaud, afin de pouvoir la soutirer encore chaude dans des réservoirs de cristallisation. Dans ces récipients, l'acide borique se séparait presque entièrement, tandis que le sel marin et le chlorure de calcium restaient en dissolution. Finalement, les cristaux d'acide borique obtenus étaient affranchis des eaux-mères adhérentes par des lavages à l'eau froide, alternant avec l'expression au moyen d'un hydro-extracteur.

En 1867, Lunge (2) rapportait qu'un fabricant anglais avait décomposé la boronatrocalcite par le carbonate de soude, sans ajouter un excès de ce sel; mais il n'a pas donné d'autres détails sur le procédé employé.

O. Loew, dans une seconde partie du Mémoire précédemment mentionné, rejette, comme plus coûteuse, la préparation indirecte du borax, au moyen de la boronatrocalcite, par précipitation préalable de l'acide borique. Il est aussi contre le lavage de la matière brute, parce que, par ce moyen, le plâtre n'est qu'incomplétement séparé; le premier dépôt, qui est principalement du sable, contient beaucoup de boronatrocalcite (jusqu'à 8 pour 100), tandis que, dans le second, celle-ci est mélangée d'une boue d'argile, qui est d'un grand inconvénient. Car si, pour décomposer la matière lavée, on la fait bouillir avec du carbonate de soude, la boue d'argile absorbe comme une éponge une grande portion de la solution d'acide borique qui se forme, et n'en peut plus être séparée ni par le repos, ni par filtration, ni par expression.

O. Loew fait remarquer que le plâtre se décompose avec une égale facilité dans les solutions de carbonate de sodium ou de borate de sodium, en formant respectivement du carbonate de calcium et du borate de calcium insolubles, et du sulfate de sodium soluble; que, par conséquent, lorsque le plâtre est en excès, du borate de calcium insoluble est de nouveau précipité dans les solutions de borax déjà formées.

C'est à cette circonstance qu'il faut attribuer le fait que souvent la boronatrocalcite, si elle renferme du plâtre, cède à l'eau, non pas du borate de sodium, mais du sulfate, bien que, dans des conditions égales, la matière pure se divise toujours en borate de calcium insoluble et en borax qui se dissout.

Mais, tandis que les décompositions dont il vient d'être question ne s'effectuent rapidement et d'une manière complète qu'à 100 degrés, et ne s'opèrent que lentement et incomplétement à la température ordinaire, les réactions mutuelles entre la boronatrocalcite et le carbonate s'exercent déjà à une température bien inférieure et s'achèvent en peu de temps. Sur cette propriété, O. Loew a fondé une méthode nouvelle pour préparer le borax avec la boronatrocalcite; voici comment il procède :

Dans deux cuves, placées de manière à ce que leur contenu puisse être écoulé dans une

(1) *Wagner's Jahresbericht*, 1865, p. 247. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXI, p. 370.
(2) G. Lunge. *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 250.

chaudière, on met 2000 litres d'eau chaude et 350 livres de carbonate de soude, après quoi on introduit 1000 livres de boronatrocalcite brute, et on remue vigoureusement le tout pendant quinze minutes à une température de 60 degrés.

Après un repos d'une journée, le liquide est suffisamment clarifié; on le soutire dans la chaudière, et, après avoir ajouté :

Eau chaude.....	2,000 litres.
Carbonate de soude.....	700 livres.
Boronatrocalcite.....	2,000 —

et élevé la température à 60 degrés, on agite, de nouveau, pendant un quart d'heure. On laisse bien déposer et on verse la solution claire dans les vases de cristallisation, dans lesquels le borax commence à cristalliser à 30 ou 32 degrés.

Au bout de trois ou quatre jours environ, toute la masse de ce sel, qui peut cristalliser à la température ambiante, s'est séparée en totalité. Les eaux-mères qu'on isole des cristaux peuvent être employées, dans les opérations suivantes, à la place de l'eau pure. Mais il est bon, dans ce cas, de modifier un peu les proportions ci-dessus. Les meilleures sont celles-ci :

Eaux-mères, chauffées à 60 degrés.....	4,000 livres.
Carbonate de soude.....	850 —
Matières brutes.....	2,500 —

pour le reste, on opère exactement comme ci-dessus.

Les eaux-mères ne devraient pas resservir plus de quatre fois, parce qu'elles se saturent rapidement de sels étrangers, notamment de sel de Glauber, ce qui diminue considérablement leur pouvoir dissolvant pour le borax. Lorsque la liqueur a atteint cette saturation par les sels étrangers, si des cristaux de borax s'y sont formés, on les sépare dès que la température descend à 33 degrés, et on laisse refroidir davantage pour précipiter le sel de Glauber. On peut alors employer la lessive soit pour les opérations suivantes, soit pour en retirer de nouvelles quantités de cristaux de borax. Si le sel de Glauber et le borax avaient cristallisé simultanément, on chaufferait leur mélange humide à 33 ou 35 degrés; le sel de Glauber, qui, à cette température, est le plus soluble dans l'eau, se dissoudrait dans la petite quantité d'eau incluse mécaniquement dans le mélange, et pourrait être décanté. Pendant le raffinage subséquent, le reste de sel de Glauber est retenu dans les eaux-mères.

Quant à l'opération de ce raffinage, elle consiste simplement en une cristallisation dans aussi peu que possible d'eau chaude à laquelle on a ajouté 5 pour 100 de carbonate de soude; seulement, si l'on veut avoir de gros et beaux cristaux, il faut prendre soin que le repos soit aussi parfait que possible et que le refroidissement se fasse très-lentement.

La découverte de dépôts de boronatrocalcite, aussi considérables que ceux de Hotsprings, dans la Nevada, dans le Chili, etc., permet d'espérer qu'une concurrence salutaire sera faite à l'industrie toscane de l'acide borique. Si cela n'est pas arivé déjà, il faut en attribuer la cause à la teneur variable de la boronatrocalcite en acide borique, et aussi à ce que la plus grande partie de boronatrocalcite exploitée devait, pour être transformée, être envoyée en Europe.

Mais, ainsi que cela ressort du mémoire de M. O. Loew, on commence avec succès à produire du borax sur place, et bien que les dispositions des fabriques locales soient encore fort primitives et très-susceptibles d'amélioration, on peut néanmoins espérer que l'industrie ne tardera pas à se rendre maîtresse de ces gisements et que, grâce à une exploitation plus rationnelle de cet immense trésor offert par la nature, l'acide borique et ses diverses préparations pourront être livrés à des prix meilleurs et plus acccessibles à une application générale, dont la nature de ces corps les rend susceptibles au plus haut degré.

Jusqu'à présent le borax presque seul était utilisé dans l'industrie. Paupier (1) a tout récemment pris un brevet pour un moyen commode de préparer aussi des borates d'autres métaux. Il mélange, à cet effet, les chlorures ou les nitrates des métaux respectifs avec du

(1) Paupier. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1873, p. 1138. *Bulletin de la Societé chimique*, 1873, t. XIX, n° 7, p. 334.

borax ou de la boronatrocalcite; et à cette occasion, il affirme que les borates de chrôme, de fer et de cuivre, obtenus de cette façon, peuvent être avantageusement employés dans la peinture. Le borate de calcium et le chlorure d'aluminium, en réagissant entre eux, à une température de 80 ou 100 degrés, donnent une solution sirupeuse qui, mélangée avec de l'oxyde de zinc, d'étain ou de plomb, fournit une excellente masse pour vernir les poteries.

Considérations théoriques sur l'origine de l'acide borique et des borates naturels. — La facilité avec laquelle les composés sulfurés et azotés du bore, mentionnés plus haut, page 1223, sont décomposés par l'eau à une température élevée, et la présence d'acide sulfhydrique et d'ammoniaque dans les émanations boracifères naturelles avaient conduit à l'hypothèse que l'acide borique entraîné par les vapeurs aqueuses devait son origine à des dépôts considérables de ces composés existant dans la profondeur du sol; dernièrement encore, O. Popp (1) est revenu sur la formation de l'acide borique par le borure d'azote. Mais, jusqu'à présent, on n'a trouvé, sur aucun point de la terre, ni borure de soufre, ni borure d'azote, circonstance qui doit faire paraître cette hypothèse au moins exagérée.

Daubrée, à la page 327 de son rapport, arrive au sujet de l'acide borique et des borates naturels, à la conclusion que l'acide borique est probablement beaucoup plus répandu dans la nature qu'on ne l'avait cru jusqu'à présent, et que si sa présence est souvent passée inaperçue, c'est peut-être parce qu'il ne se présente qu'en petites quantités, dans de la vapeur d'eau ou combiné à la chaux, au milieu de grandes quantités d'autres sels; et que, surtout, à l'état divisé, cet acide n'a pas de propriété tombant immédiatement sous les sens. En effet l'acide borique, notamment lorsqu'il se trouve ensemble avec des terres alcalines, est un des corps les plus faciles à méconnaître par un analyste débutant.

C. Nöllner (2) appelle l'attention sur la présence d'acide borique dans les gisements de sel gemme et dans ceux de nitre du Chili et du Pérou. Suivant lui, ces gisements ont été formés sur un bassin d'eau de mer desséché, par la destruction de plantes marines contenant de l'azote, qui y ont été apportées par l'Océan; cela expliquerait en même temps la présence de l'iode, qu'on observe toujours dans le nitre du Chili, et ses quantités toujours très-faibles en nitrate de potassium, qui se trouvent proportionnelles aux doses minimes des composés potassiques des végétaux de la mer.

L'acide borique, suivant Nöllner, est aussi un élément constant de l'eau de mer; et les borates qui se séparent dans les eaux-mères du salpêtre du Chili, ainsi que les composés boriques des salines, proviennent de cette source.

Au premier abord, il pourrait paraître singulier que l'acide borique, qui forme des composés peu solubles avec quelques-uns des métaux les plus abondants dans l'eau de mer (calcium, magnésium), puisse se rassembler dans les liqueurs-mères formées par cette eau; mais on observe souvent que, lorsque des solutions de mélanges salins s'évaporent, les éléments constituants ne se précipitent pas toujours d'après leur degré de solubilité, que des sels peu solubles sont englobés par les sels les plus liquéfiables et réciproquement. On peut donc admettre, dit Nöllner, que le déplacement chimique de certains éléments d'une solution n'a lieu qu'à un degré de concentration et de température déterminé.

Ainsi, par exemple, dans les eaux-mères iodées du salpêtre brut, le nitrate de potasse cristallise seul d'une manière brusque et tout à fait en dernier lieu, tandis que dans un mélange de nitrate de soude et de nitrate de potasse purs, ce dernier se sépare toujours le premier; de même, dans les eaux-mères de la fabrication ci-dessus, qui d'ordinaire ne contiennent que des composés solubles, on voit parfois se précipiter des borates peu solubles.

La présence des composés boriques dans les gisements de sel gemme et de nitre est intéressante au plus haut degré, si l'on en doit conclure que ces corps existent en quantité faible, mais permanente, dans l'eau de la mer; car, dans ce cas, l'acide borique des vapeurs volcaniques ne proviendrait plus, comme l'avait admis F. Bischof, et plus tard aussi Becchi, des

(1) O. Popp. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, supplément, t. VIII, p. 1 et 5. *Chemisches Centralblatt*, 1876, p. 502.

(2) C. Nœllner. *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 463. *Polytechnisches Centralblatt*, 1868, p. 229.

borates de calcium ou de magnésium qui auraient préexisté dans les roches percées par les éruptions, et y seraient décomposés par l'action de la vapeur d'eau, de l'acide carbonique et du sel ammoniac (éléments des vapeurs volcaniques); il serait beaucoup plus vraisemblable, au contraire, que les combinaisons boriques qui se trouvent dans les gisements de sel gemme, arrivant au contact de la vapeur d'eau, à une haute température, en sont décomposées et leur abandonnent l'acide borique : ce qui, d'ailleurs, n'exclut pas une formation secondaire de borates de calcium et de magnésium, combinaisons que l'on a recontrées dans les roches à travers lesquelles les vapeurs font irruption.

Schwartzenberg (1) également considère comme probable que dans la Toscane des gisements de sel gemme sont rendus incandescents par l'activité volcanique, que l'eau de la mer pénètre dans ces gisements et, transformée en vapeur, met en liberté l'acide borique des borates qu'elle rencontre et l'entraîne à la surface.

Cette explication de l'origine de l'acide borique naturel concorde avec ces deux faits, savoir : que dans les gisements de boronatrocalcite de la Californie et de la Nevada, on trouve toujours des quantités considérables de sel marin, de sulfate de sodium, et que partout où l'on a observé des sources d'acide borique, des lacs de borax ou des gisements de minerais boracifères, on a, le plus souvent, soit dans ces endroits mêmes, soit dans leur voisinage, trouvé aussi des dépôts de sel gemme.

Usages de l'acide borique et du borax. — Aux usages du borax connus depuis longtemps : soudure de métaux, préparation d'alliages métalliques, d'émail, de vernis pour porcelaines et poteries, etc., il n'en est venu s'ajouter qu'un petit nombre de nouveaux dans ces dernières années.

Kletzinski (2) conseille d'employer le borax dans la teinture, comme dissolvant pour les matières colorantes qui sont insolubles dans l'eau (garance, bois de sandal, sang-de-dragon), et aussi pour fixer les mordants insolubles. Dans ce dernier cas, le borax transforme les oxydes en borates neutres, dont le pouvoir attractif pour les couleurs est aussi grand que celui de ces oxydes.

En raison de la propriété de saponifier les acides gras et d'émulsionner les graisses, le borax peut aussi être employé pour les bains de mégisseries. Charles (3) croit savoir que pour les usages du même genre on se sert, en guise de sel, de bouse de vache, d'une solution de 2 kilogrammes de borax dans 500 litres d'eau.

On relate aussi l'emploi du borax à la place du savon (4). Les blanchisseuses belges font dissoudre dans 45 litres d'eau de lavage une poignée de borax pulvérisé, et elles affirment qu'elles réalisent ainsi une grande économie de savon.

Dans la verrerie et dans la confection des poteries, on a substitué avec avantage, au borax, l'acide borique et même la boronatrocalcite naturelle, mais d'une qualité assortie. L'acide borique est aussi employé, depuis quelques années, pour préparer du borate de manganèse qui sert comme siccatif pour les vernis et les couleurs à l'huile; on produit aussi du borate de chrome qui constitue une couleur employée surtout dans la teinture d'indienneries, et que l'on désigne sous les noms de vert d'émeraude, vert Pannetiers, vert Guignet.

La fabrication d'acide borique en Toscane.

Par le docteur Charles Kurtz (de Stuttgard).

État de la fabrication au commencement de ces dix dernières années. — La plus grande partie de l'acide borique consommé en Europe provient de la Maremme toscane. On sait que, sur divers points de cette localité (Lardarello, Castelnuovo, Sasso, Serrazzano, Lustignano, Lago Zolforeo, Monterotondo et Travale), il s'échappe de l'eau bouillante, de la vapeur d'eau et

(1) Schwartrenberg. *Balley's Haudbuch der Technologie*, t. II, groupe I, p. 38.
(2) Kletzinski. *Mittheilungen aus dem Gebiete der Chemie*. Wien, 1865, p. 661.
(3) Charles. *Bulletin de la Société chimique*, 1866, p. 238.
(4) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXIII, p 415.

des gaz chauds, des fissures du sol, depuis une époque déjà fort ancienne, mais qui ne peut pas être fixée historiquement. Ces eaux et ces vapeurs (*soffioni*) contiennent de petites quantités d'acide borique, que l'on en extrait en faisant traverser les soffiones par les eaux des lacs appelés lagunes (*lagoni*). Ces eaux se chargent d'acide borique (cristallisé), dont elles fixent jusqu'à 2 pour 100, et sont ensuite concentrées dans des bassines de plomb, jusqu'à cristallisation complète de l'acide. Comme combustible on emploie encore les soffiones, dont on entoure l'embouchure d'une voûte afin de pouvoir les diriger, au moyen de canaux ou de conduits, dans les bassines. La température des soffiones varie entre 90 et 120 degrés, mais le plus fréquemment elle est de 100 degrés.

Depuis une cinquantaine d'années, comme on a vu se vérifier l'hypothèse de Gazzieri que, dans ces contrées, il devait exister à une certaine profondeur de véritables couches de vapeur d'eau qu'on peut percer, on a creusé des douzaines de puits, dont les soffiones ont les mêmes propriétés que les naturelles et sont même généralement plus riches en acide borique. Au point de vue géologique, ces perforations ont apporté moins de solutions qu'on n'était en droit d'en attendre. Les couches infiltrées n'offrent rien de particulier. Ce sont des sables, des argiles, des pyrites cuivreuses au milieu desquelles se trouvent assez souvent des silicates calcaires et des masses siliceuses. On les considère ordinairement comme appartenant à l'éocène. Elles recèlent des cavernes et des fissures grandes et petites, remplies de vapeur, et traversant souvent plusieurs couches superposées. Si en creusant on rencontre une telle fissure, il se produit une soffione artificielle. Entre les couches sont disséminés d'assez nombreux nids de minerais boraciques, notamment de sassoline (acide borique hydraté), de lardellite (borate d'ammonium), de lagonite (borate de fer), de hagesine (borate de calcium), plus rarement de borate de sodium ou borax naturel; le sulfate d'ammonium, de magnésium ou de sodium (la cerbolite de Papp et la boussingaulite de Becchi), accompagnent ces corps d'une manière constante.

L'établissement des forures avait eu pour conséquence une certaine augmentation dans la production d'acide borique en Toscane, notamment dans l'établissement de Durval; la fabrication de l'acide en fut rendue plus facile sous beaucoup de rapports; mais le problème principal, celui d'obtenir la totalité d'acide borique contenu dans les soffiones, n'a pas été résolu et ne l'est pas encore jusqu'à ce jour. Lardrel produisait, il y a soixante ans, 1,600,000 kilogrammes environ, en 1872 près de 1,800,000 kilogrammes; Durval donnait à cette époque 100,000 kilogrammes, aujourd'hui il fournit au moins 400,000 kilogrammes, mais une quantité d'acide borique beaucoup plus grande encore est perdue.

Progrès de la fabrication. — Le creusement de puits artificiels se continue dans la plupart des établissements d'une manière non interrompue, et l'on s'est en quelque sorte perfectionné dans l'art de perforer le sol pour obtenir des soffiones. Durval, en particulier, a creusé plusieurs puits considérables sur les bords du lac sulfureux (*Lago Solforeo*). Quelques uns de ces puits fournissent aussi de l'eau qui renferme de l'acide borique dans une proportion variant de 0.1 à 0.4 pour 100. Ces eaux sont portées directement dans des bassines.

Durval est aussi parvenu à augmenter la proportion d'acide borique, dans le seul grand lac qu'il ait à sa disposition, le Lago Zolforeo. Il avait déjà auparavant détourné tous les affluents du lac dont les eaux ne renfermaient pas plus de 0.05 pour 100 d'acide borique. Par là il abaissa le niveau du lac; il gagna ainsi à la fois en terrain, et en richesse de l'eau en acide borique.

Comme on savait qu'il n'y avait de bouches de soffioni que dans une partie du lac, dans la plus petite, on sépara cette plus petite partie de la plus grande, au moyen d'une digue.

La plus petite partie du lac, appelée *le Cratère* (*il Cratere*), qui n'est en réalité qu'une grande lagune, a actuellement une température de 67 degrés, une profondeur de 25 mètres environ et une proportion d'acide borique de 0.2 à 0.3 pour 100. Son eau est portée directement dans des bassines. Le lac proprement dit, *il Lago*, a une température de 26 degrés et ne renferme que 0,08 pour 100 d'acide borique. Il sert à alimenter le cratère. Durval produit maintenant près de 1,200 à 1,500 kilogrammes par jour.

On sait par l'expérience que l'eau d'une lagune ne peut être saturée d'acide borique que

jusqu'à un certain degré déterminé, variable d'une lagune à l'autre, et que la quantité saturante d'acide borique n'est plus augmentée par le passage de la soffione à travers l'eau, ou du moins ne l'est plus proportionnellement au temps. On cherche ordinairement la cause de ce fait dans la température de l'eau, en admettant que lorsqu'elle est voisine du point d'ébullition, c'est-à-dire de celle des soffiones, les gaz et la vapeur d'eau sont à l'état de bulles trop volumineuses qui sont en contact avec trop peu d'eau de la lagune et ne lui cèdent plus rien. Il faut aussi ne pas perdre de vue que les vapeurs ne contiennent qu'une quantité extrêmement faible d'acide borique à l'état de vapeur (0.1 pour 100 d'après Schmidt). L'ammoniaque qui se trouve dans ces vapeurs se comporte de même, ainsi que l'ont montré des expériences faites à Travale; elle n'augmente pas non plus sensiblement avec le temps dans l'eau des lagunes. Il n'est pas douteux, après les expériences de la fabrication, qu'une basse température favorise l'absorption d'acide borique et d'ammoniaque.

Pour voir si une très-grande division des vésicules de vapeur rendrait l'absorption plus grande, le docteur Schwartzenberg a fait déboucher une soffione dans la lagune, non pas directement, mais à travers un tube pourvu d'un grand nombre de petits trous; à une autre soffione il a fait traverser une pyramide de coke, mais la teneur de la solution n'en fut point accrue d'une manière appréciable. Il est vrai que les soffiones de Travale appartiennent aux plus pauvres.

Le matériel le plus coûteux dans la fabrication de l'acide borique toscane, c'est sans contredit la tôle de plomb, dont il entre des milliers de quintaux dans les bassines qui ont jusqu'à 125 mètres de longueur. Pour éviter, en partie du moins, cette dépense, le docteur Schwartzenberg a fait disposer dans les lagunes de Travale un système de chauffage par tuyères, qui est chargé de la première moitié de l'évaporation. Cette disposition a rendu des services.

Ce qui serait le plus à désirer c'est de pouvoir précipiter l'acide borique, afin d'éviter ainsi complètement l'évaporation. Mais les expériences dans ce but qui, à plusieurs reprises, ont été exécutées à Travale, ont toujours échoué à cause de la trop grande solubilité du borate de sodium. On sera donc provisoirement obligé d'évaporer, avant comme après, d'énormes quantités d'eau.

Produits secondaires. — Le seul corps de quelque valeur qui se trouve dans les vapeurs des soffiones, à côté de l'acide borique, c'est l'ammoniaque. Elle existe probablement dans les vapeurs à l'état de monosulfure d'ammonium; c'est ce que L. Meyer, que je sache, a trouvé le premier et communiqué au docteur Schwartzenberg (1871) dans un rapport qui n'a pas été imprimé. Il fit, à Travale, traverser des soffiones par de l'acide sulfurique; celui-ci fut neutralisé au bout de quelque temps sans qu'il se produisît un précipité sensible de soufre. L'auteur a répété plusieurs fois cette expérience et a préparé de cette manière plusieurs livres de sulfate d'ammonium. Ce corps ainsi obtenu renfermait à peine une trace d'acide borique, d'où l'on peut conclure que la présence dans les lagunes d'acide sulfurique ou de sulfate d'ammonium ne favorise point l'absorption d'acide borique.

L'ammoniaque des soffiones et des lagunes est contenu dans l'acide borique, et suivant Popp elle y est ordinairement à l'état de sulfate double d'ammonium et de magnésium (1).

Comme les eaux-mères retournent toujours dans les bassines (si elles sont mauvaises, elles vont aux bassins de clarification; si elles sont très-mauvaises, elles sont reversées dans le lac), on devrait s'attendre à ce que l'acide borique brut fût encore plus impur qu'il ne l'est en réalité. D'après Popp (v. plus haut), une partie de sel double déposerait sur les bassines; les établissements de Larderel doivent aussi livrer leur acide brut avec une valeur minima qui ne doit pas être dépassée, d'où l'on peut conclure que les eaux-mères mauvaises sont, par quelque procédé, rendues inoffensives. A Travale on produit une sorte de sel d'engrais avec les eaux des lagunes supérieures et les eaux-mères des inférieures, une sorte de sel d'engrais qui renferme environ 50 pour 100 de sulfate d'ammonium, et qui se vend à 35 francs les 100 kilogrammes. Les autres établissements ne produisent de sulfate d'ammoinum qu'exceptionnellement et dans des circonstances spéciales.

(1) Popp. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, supplément, t. VIII, p. 5.

Purification de l'acide borique. — La meilleure manière de purifier l'acide borique consiste à le faire recristalliser. Une seule recristallisation suffit ordinairement. A Travale, Becchi a essayé de faire sublimer l'acide borique et y a réussi. Il sépara le sulfate d'ammonium par la chaleur, il mit l'acide borique calciné dans des cornues de fer, chauffa sur un feu de bois, et dirigea de la vapeur d'eau (vapeur des soffiones) sur l'acide. La vapeur entraîna une partie de l'acide qu'elle abandonna de nouveau dans des chambres destinées à cet effet. Becchi parvint ainsi à obtenir un acide borique chimiquement pur, mais les frais de cette purification sont trop considérables pour qu'elle puisse être appliquée sur une grande échelle.

Origine des soffioni et de l'acide borique. — Autrefois on était porté à chercher la source de l'acide borique, de l'ammoniaque et de la chaleur, dans une couche de borure de soufre ou de borure d'azote qui, au contact de la vapeur d'eau, se décomposerait avec dégagement de chaleur en acide borique et en ammoniaque ou acide sulfurique respectivement; mais aujourd'hui l'opinion prédominante est que les soffiones sont d'origine volcanique.

Pour Popp, les soffioni de Toscane sont dans des conditions analogues à celles de l'île Volcano, dans le cratère duquel on trouve de l'acide borique, du sel ammoniac et de la mascagnine; les minerais d'acide borique que l'on rencontre en creusant des puits sont des produits secondaires dans le cratère, ce sont le borure et le titanure d'azote qui, sous l'influence de la vapeur d'eau, sont décomposés en ammoniaque et en acide respectif.

Les savants italiens Guerazzi, Becchi (1), Meneghini (2) et autres (3), défendent l'hypothèse que les exhalations d'hydrogène sulfuré et de vapeur d'eau sont dues à des réactions différentes de celles qui produisent l'acide borique dans les soffioni. Becchi et Guerazzi voient la source de l'acide borique dans une couche de hagesine (borate de calcium), sans nier pourtant la possibilté de l'existence d'autres minerais.

Le sulfate d'ammonium se forme, d'après Becchi, par des réactions de Schonbein; au moyen de l'air aspiré et de la vapeur d'eau il se produit du nitrate d'ammonium, qui est transformé par l'acide sulfurique en sulfate d'ammonium et en azote. (Mais, d'après Meyer (voyez plus haut) les vapeurs contiennent du sulfure d'ammonium!) Pour cela, on peut toujours admettre que les matériaux pour la formation des couches de minerais boracifères sont d'origine volcanique et dus aux mêmes phénomènes que ceux de l'île Volcano.

Autres sources d'acide borique. — Sur la côte occidentale de l'Amérique du Sud, dans le Chili et le Pérou, il existe de grandes quantités de boronatrocalcite, qui le plus souvent se présentent dans les mêmes circonstances que le nitrate de soude. Le minerai est d'une composition variable et sa valeur en acide borique est également variable (12 à 50 pour 100). Un minerai analogue, appelé rhodizise, se trouve sur les côtes de l'Afrique. Si les prix de l'acide toscan sont trop élevés, il y aura profit de fabriquer de l'acide borique avec ces matériaux.

On broie et lave la boronatrocalcite, et on la dissout à chaud dans les $^2/_3$ environ de son poids d'acide chlorhydrique brut. Par le refroidissement, la plus grande partie d'acide borique cristallise, on égoutte, on rince une fois avec de l'eau que l'on expulse ensuite en secouant les cristaux; on obtient ainsi un acide presque complétement pur. Pour extraire la partie restée dans les eaux-mères, on ne précipite pas la chaux.

De même qu'il y a des lacs boracifères dans l'Asie centrale, il en existe aussi dans la Californie (comp. p. 6); on retire de ces derniers une sorte de tincal qui peut être transformé en boronatrocalcite et en acide borique. En Californie, c'est principalement le lac de Borax ou lac Limpide qui renferme des cristaux de borax qui sont déposés au fond. On enfonce des caisses de fer dans le lac, on en retire l'eau et on extrait la vase du fond que l'on fait ensuite cuire. La production ici paraît être assez grande pour suffire à la consommation de borax des États-Unis.

---

(1) Becchi. *Studj sulla formazione dei soffiani boraciferi di Travale.*

(2) *Sulla produzione dell'acido borico dei Conti de Larderet.*

(3) Comparer G. van Rath. *Zeitschr. d. deutsch geolog.* Ges., 1872, p. 141; et *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXII, p. 493.

Comme l'acide borique de Durval et Larderel, les autres matériaux bruts sont également monopolisés en Angleterre entre les mains des mêmes personnes. De là vient peut-être que ces matières premières parviennent si rarement et en si faibles quantités dans les ports allemands, et que la demande d'acide borique est toujours très-grande en Allemagne.

Les progrès de la fabrication de l'outremer.

Par le docteur Reinhold Hoffmann,

Directeur de la fabrique de Marienbourg, près Beusheim (grand-duché de Hesse).

La préparation de l'outremer a été décrite en détail dans le rapport sur l'exposition universelle de Londres (1). On en a relevé plus particulièrement deux modifications relatives à l'outremer pauvre en silice et à l'outremer riche en silice.

L'outremer pauvre en silice est caractérisé par un ton bleu clair pur et par une décomposition facile dans une solution d'alun.

Sa préparation consiste à soumettre à la calcination de l'argile bien pure mélangée soit avec du sulfate de soude et du charbon, soit avec du carbonate de soude, du soufre et du charbon, soit avec ces deux sels de soude, sulfate et carbonate, pris en quantité convenable; le charbon peut être remplacé utilement par d'autres agents de réduction, notamment par la colophane et le goudron.

Le produit de cette calcination est coloré en vert; trié et soumis à un traitement approprié, il constitue les outremers verts du commerce.

Pour obtenir l'outremer bleu, on calcine une seconde fois le produit vert non trié. Le produit résultant est bleu, on le broie, on le lave, etc.; on en fait aussi le triage, et l'on a ainsi l'outremer bleu du commerce.

En parlant des outremers pauvres en silice, il convient de mentionner la composition connue depuis longtemps déjà sous le nom *d'outremer blanc;* ce corps se produit toujours pendant la première calcination de l'outremer, sa formation précède celle de l'outremer vert, en lequel il se change après le refroidissement; c'est cette dernière transformation qui empêche souvent d'observer sa présence.

Dans la préparation de *l'outremer riche en silice*, l'argile est associée à de la silice. Pour cela, on peut employer une argile d'une espèce très-siliceuse, ou bien ajouter directement soit du sable quartzeux moulu à l'état humide, soit de la terre d'infusoires.

Autrefois il était assez difficile de se procurer la terre d'infusoires, avec une pureté suffisante; mais aujourd'hui celle du commerce est bien lavée et s'emploie couramment.

Comme sel de soude, on emploie de préférence le carbonate que l'on peut remplacer cependant en partie par du sulfate. Les autres matières du mélange sont la colophane et le soufre. Le charbon est dans ce cas, abandonné comme réducteur, depuis assez longtemps déjà. La calcination du mélange, composé comme on vient de le dire, fournit directement de l'outremer bleu impur que l'on traite ensuite mécaniquement comme l'outremer pauvre en silice.

Plus la quantité de silice ajoutée est grande, plus la nuance rougeâtre du produit et sa stabilité en présence de l'alun augmentent. La stabilité cependant dépend aussi des propriétés physiques de l'argile, notamment de sa compacité.

Parmi les outremers riches en silice, on en connaît depuis quelque temps de violets et de jaunes. Leurs rapports avec l'outremer bleu sont encore peu connus; nous y reviendrons plus loin.

La préparation de l'outremer n'a pas, depuis l'exposition de Londres, subi de modifications essentielles. Les fours également sont restés les mêmes. Le four à creuset est toujours employé pour l'outremer peu silicé, et les moufles pour l'outremer riche en silice. Mais, en

(1) A.-W. Hofmann. *Reports by the juries.* London, 1863, p. 71.

revanche, des progrès considérables et nombreux ont été apportés dans les manipulations et les divers détails des anciennes méthodes.

Aujourd'hui les outremers inférieurs, dus au mauvais choix des matériaux, à une calcination défectueuse, sont, dans toutes les fabriques, beaucoup plus rares qu'auparavant, et dans certaines ils ont complétement disparu. C'est là une amélioration qui procure à beaucoup de fabricants une compensation réelle à la baisse continuelle du prix de l'outremer, en même temps que celui des matières premières et de la main-d'œuvre augmente. Des perfectionnements non moins nécessaires et utiles ont été réalisés dans la partie mécanique de la fabrication, dans les machines, les appareils de séchage, de broyage, etc., et le travail manuel a été remplacé en grande partie par des machines.

Ce qui persiste encore dans cette fabrication, c'est la disproportion entre la quantité de sel de soude et de soufre employée pour le mélange et celle qui entre effectivement dans la constitution de l'outremer. Dans 100 parties d'outremer en poids, on n'utilise réellement que 34 parties environ de carbonate de sodium, et tout au plus de 15 parties de soufre, tandis qu'on a employé 60 parties de l'un et de l'autre. Une grande partie du soufre se vaporise dans le four, brûle et se transforme en acide sulfurique. L'excès de carbonate est également perdu, bien qu'il se retrouve dans l'outremer brut, car peu de fabriques l'en retirent; une partie des sels sodiques doit aussi se volatiliser dans le four.

Ce grand inconvénient n'est pas inhérent au procédé lui-même, comme cela semblerait tout d'abord; il est dû uniquement à ce que les appareils de calcination, qui sous tous les autres rapports remplissent bien leur but, ne sont pas imperméables à l'air.

Ce n'est pas là d'ailleurs la seule difficulté dont souffre l'industrie de l'outremer; le nombre en est plus grand qu'on ne le croyait, et beaucoup d'entre elles ne pourront probablement jamais être supprimées.

La constitution de l'outremer reste toujours incertaine.

Ces mots ont été placés par le rapporteur pour la chimie, à l'exposition universelle de Londres, en tête de sa revue de tous les travax publiés jusqu'à cette époque sur la nature chimique de l'outremer. Deux autres expositions universelles ont eu lieu depuis; un grand nombre d'investigateurs se sont encore, pendant cet intervalle, occupés de la merveille bleue de la chimie inorganique, et cependant on ne saurait encore aujourd'hui résumer l'état de nos connaissances sur ce sujet en d'autres termes que ceux dont s'est servi le rapporteur en 1863.

Cet état de chose et la considération qu'il y a déjà cinquante ans depuis que l'outremer a été découvert, ont déterminé la société allemande des fabricants d'outremer à accorder un prix de 1000 marks (1,250 fr.) pour le meilleur ouvrage, présenté avant la fin de 1875, sur la constitution chimique des divers outremers et en particulier sur la nature de la combinaison qu'y forme le soufre.

L'auteur du présent rapport a été chargé d'assurer à cette décision la publicité la plus large; en la mentionnant à cette place, après que, par toutes les autres voies de publication, connaissance en a déjà été donnée au public, il croit s'acquitter de sa tâche de la meilleure manière possible.

Voici la liste des recherches sur l'outremer dont l'auteur a eu connaissance depuis 1862 jusqu'à ce jour :

1862. La Rédaction de l'*Annuaire de pharmacie*. Éloge de Christian Gmelin. Mention de la part qu'il a prise dans la fabrication de l'outremer artificiel (1).

— Scheurer-Kestner. Suite de sa *Revue critique des travaux sur l'outremer* (2).

1864. C. Fürstenau. *Description de la fabrication industrielle de l'outremer*, avec beaucoup de détails et dessins de fours et appareils (3).

(1) *Jahrbuch für Pharmacie*, t. XVII, p. 115.

(2) Scheurer-Kestner. *Répertoire de chimie appliquée*, 1862, p. 48.

(3) Cabourg. Éditeur J.-G. Riemann, 1864.

1864. Lichtenberger. Même titre, avec une notice biographique (1).
1865. J.-W. Zuber. *Essai pratique de l'outremer* (2).
— P. Schützenberger. *État de nos connaissances sur l'outremer* (3).
1867. E. Röhrig. Travail analogue au précédent (4).
1867-1871. W. Stein. Plusieurs Mémoires, dont la plupart sur la constitution de l'outremer et la cause de la coloration bleue (5).
1871-1872. C. Fürstenau. — Articles complémentaires de son livre et de ses *Essais industriels* (6).
1872. C. Unger. *L'azote de l'outremer. Formules chimiques pour sa constitution* (7).
1873. W. Morgan. *Réfutation de l'assertion d'Unger, par les expériences quantitatives* (8).
— Reinhald Hoffmann. *Notices sur l'outremer* et *Notes complémentaires relatives à sa cristallisation* (9).
— G. Scheffer. *Contribution à la connaissance des combinaisons d'outremer; en particulier sur les outremers rouges et jaunes* (10).
1874. H. Vogelsang. *Sur les combinaisons d'outremer naturelles* (11).

Les limites étroites de ce Rapport ne nous permettent pas de nous étendre sur chacun de ces ouvrages; nous nous bornerons à en mentionner les points principaux. Dans les publications de Fürstenau et de Lichtenberger, la préparation de l'outremer est, pour la première fois, traitée à fond et avec tous les détails qu'elle comporte; le lecteur non spécialiste y trouvera des renseignements instructifs sur la nature de cette fabrication, bien que, parmi les détails qui y sont indiqués, beaucoup puissent être considérés aujourd'hui comme surannés. Les autres écrits énumérés ci-dessus portent principalement sur la question théorique et la discussion des ouvrages antérieurs. Seules, les notices de l'auteur de ce Rapport produisent des faits nouveaux et réels, dont certains sont d'une grande portée, et doivent, à ce titre, trouver place ici :

La différence qui existe entre l'outremer peu silicé et l'outremer riche en silice, différence sur laquelle n'avaient pas suffisamment insisté les prédécesseurs de M. Hofmann dans les recherches sur cette question, celui-ci a voulu tout d'abord la démontrer analytiquement. Ensuite, il a donné une méthode nouvelle pour doser quantitativement toutes les combinaisons sulfurées qui se forment pendant la décomposition de l'outremer par un acide.

Le principe essentiel de cette méthode est basé sur les réactions suivantes :

I. $H^2S + I^2 = S + 2HI$;
II. $2(H^2S^2O^3) + I^2 = H^2S^4O^6 + 2HI$;
III. $H^2SO^3 + H^2O + I^2 = H^2SO^4 + 2HI$.

Grâce à cette méthode on a pu mieux connaître la nature des combinaisons du soufre dans tous les outremers, et on ne saurait douter que par son aide les recherches ultérieures faites en grand nombre ne parviennent à élucider définitivement la composition encore inconnue de l'outremer.

---

(1) Weimar. Éditeur Bern. Fr. Voigt.
(2) Zuber. *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, mars 1865, p. 115.
(3) Schützenberger. Dans le même recueil, p. 97.
(4) Rœhrig. *Chemical News*, 1867, n° 410, p. 118 et n° 412, p. 212.
(5) Stein. *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 172 et dans ce même journal, 1871, t. III, p. 39 et 137, et 1871, t. IV, p. 280.
(6) Fürstenau. *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCII, p. 446 et t. CCV, p. 130.
(7) Unger. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1872, p. 893.
(8) Morgan. *Idem*, 1873.
(9) Hoffmann. Manuscrit imprimé pour le jury de l'Exposition de Vienne.
(10) Scheffer. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1873, p. 1450.
(11) Bann. Édition Max Cohen et fils.
Des extraits importants de ces travaux ont été publiés dans les livraisons respectives du *Wagner's Jahresbericht*.

Dans une note complémentaire, le même auteur parle de cristaux de l'outremer. Ils ont été découverts, d'abord, par son collaborateur C. Grünzweig, dans un outremer particulier, mais depuis ils ont pu être constatés à l'aide du microscope dans tous les outremers bruts de la fabrication ordinaire.

Nous n'entrerons pas dans les détails sur les autres points de l'ouvrage de M. Hofmann ni sur ses conclusions finales; nous reproduirons seulement les principales analyses qu'il contient : pour la comparaison, nous y joignons des analyses exécutées tout récemment sur des outremers nouveaux, notamment sur un violet et un rouge, corps dont il sera question plus loin.

Analyses complètes.

NUMÉROS	100 PARTIES EN POIDS D'OUTREMER RENFERMENT (CALCULÉ POUR DE LA SUBSTANCE ANHYDRE)	CE QU'ON APPELLE RÉSIDU ARGILEUX	SiO^2	Sl^2O	K^2O	Na^2O	S	TOTAL
	De la fabrication de l'auteur. — PAUVRES EN SILICE							
1	Outremer blanc	0.71	35.00	30.10		28.00	6.25	100.06
2	Bleu appartenant à 1	1.21	37.49	31.75		23.77	6.69	100.91
3	Outremer vert	1.94	38.52	28.94	1.32	21.36	8.30	100.38
4	— —	2.17	37.40	29.01		23.74	8.27	100.59
5	Bleu de 3	2.11	37.77	29.54	1.38	21.61	7.88	100.28
6	— 4	2.27	37.85	28.90		22.80	8.00	99.82
7	Bleu, moyenne de la fabrication	2.36	37.90	29.30		22.60	7.86	100.02
8	Bleu, le plus pur de la fabrication	1.87	38.55	29.89	1.21	21.89	8.27	101.68
	RICHES EN SILICE							
9	Bleu vert, préparé par nous-mêmes dans le vide, dans notre laboratoire	2.00	37.40	25.60		23.40	12.00	100.40
10	Bleu, moyenne de notre propre fabrication	7.64	34.86	24.06	1.01	19.58	13.25	100.40
11	Bleu, le plus pur de notre propre fabrication	3.61	40.77	23.74	0.83	18.54	13.58	101.07
12	Bleu, le plus pur de W. Büchner (calcination au moufle)	4.81	39.61	23.95	1.04	19.15	13.10	101.66
13	Violet, de la fabrique de Nuremberg.	3.50	41.30	24.30		17.40	14.80	101.30
14	Rouge de W. Büchner, premier échantillon	8.20	35.60	22.80		16.80	14.40	97.80

Tous les outremers sont très-hygrométriques; les échantillons séchés à l'air renferment jusqu'à 5 pour 100 d'eau; pour le violet de Nuremberg, on a trouvé, par la calcination avec l'oxyde de cuivre, 47 pour 100 d'eau.

Une grande nouveauté comme outremer, c'est *l'outremer violet*, qui a été exposé à Vienne par la fabrique de Nuremberg, comme la dernière invention dans le domaine des couleurs d'outremer. C'est à ce titre aussi que nous voulons en dire un mot.

Au point de vue de la pureté et de la vigueur de ton, il est loin d'égaler les outremers bleus; cependant il y aurait précipitation à en conclure qu'on ne pourrait en tirer aucun parti dans les applications industrielles. Jusqu'à présent on ne sait encore que fort peu de chose sur la nature de ce produit; mais dans tous les cas il est d'un haut intérêt théorique.

D'après des communications faites verbalement au rapporteur, l'outremer violet se forme de l'outremer bleu complétement préparé, sous l'influence de certains agents chimiques qui,

à une haute température, lui enlèvent du sodium et introduisent à la place des radicaux organiques équivalents. C'est dans ce sens qu'on avait donné au produit exposé à Vienne le nom *d'outremer hydroxylisé*, à l'étiquette on avait ajouté la mention que d'autres radicaux organiques ont également pu être substitués au sodium par des réactions très-nettes, et que l'on pouvait, de cette façon, produire des violets éclatants de diverses nuances.

Un petit échantillon de la substance exposée a été offert au rapporteur avec l'autorisation de l'analyser. Les résultats de l'analyse quantitative ont été donnés plus haut. Qualitativement, la matière présente une grande analogie avec l'outremer bleu riche en silice, duquel, d'ailleurs, elle se rapproche aussi beaucoup par sa composition quantitative.

Distribution du soufre.

NUMÉROS	100 PARTIES D'OUTREMER RENFERMENT	SOUFRE						SOUFRE TOTAL DOSÉ DIRECTEMENT
		a.	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*	TOTAL *a-e*	
	PAUVRES EN SILICE							
1	Blanc comme ci-dessus.....	4.00	2.00	0.00	0.00	0.00	6.00	6.25
2	Vert — —	3.82	3.70	0.10	0.00	0.46	8.08	8.27
3	Bleu — —	1.51	4.62	0.48	0.74	0.55	7.90	8.00
	RICHES EN SILICE							
4	Bleu-vert comme ci-dessus.....	4.36	7.44	0.00	0.00	0.00	11.80	12.00
5	Bleu — —	3.30	8.40	0.17	0.42	0.53	12.82	13.10
6	Bleu correspondant à l'échantillon moyen n° 10 ci-dessus,.....	2.88	8.12	0.50	0.20	0.39	12.09	12.50
7	Violet comme ci-dessus.....	2.49	9.01	0.40	0.98	1.70	14.58	14.80
8	Rouge premier échantillon.....	— (1)	— (1)	0.50	2.40	0.40	— (1)	14.40
9	Rouge deuxième échantillon.....	2.00	8.20	0.70	1.40	0.70	13.00	13.40

a. Désigne la portion de soufre qui, dans la décomposition de l'outremer par un acide, se présente *dès l'origine* à l'état de H^2S et qui, par conséquent, ne peut provenir ni d'un monosulfure, ni d'un polysulfure métallique.

b. Est la partie de soufre, qui se présente *primitivement* comme sel, et qui, par suite, doit être rapportée à un polysulfure.

c. Se présente sous la forme de H^2SO^4, et ne peut pas être éloigné, avant la décomposition, par un lavage préalable, etc.

d. Est à l'état de $H^2S^2O^3$.

e. Est à l'état de H^2SO^3.

(1) Ces dosages ont été égarés.

Tout récemment, l'auteur de ce rapport a reçu de son ami W. Büchner, fabricant d'outremer à Pfungstadt, une quantité, plus que suffisante pour une recherche étendue, d'un produit non moins intéressant que le précédent, auquel Büchner a donné le nom *d'outremer rouge*. Par son aspect, il diffère beaucoup du violet de Nuremberg; il est d'un rouge intense, mais sa coloration est moins ardente que celle du violet. Au dire de Büchner, qui depuis longtemps déjà avait eu l'occasion d'observer la formation de cet outremer rouge, celui-ci prendrait naissance pendant la calcination au moufle de l'outremer bleu riche en silice, lorsque cette calcination est interrompue trop tôt. On pourrait, paraît-il, obtenir d'une manière analogue *un outremer jaune*.

Les résultats des premières analyses, encore incomplètes, auxquelles ont été soumis ces produits, sont rapportés dans la communication de G. Schefer que nous avons citée plus haut; elle n'est que préliminaire et on peut en attendre la continuation. L'auteur de ce Rapport est, lui aussi, en ce moment occupé de recherches nouvelles sur l'outremer rouge; mais

il n'a pu encore donner qu'une seule analyse complète, exécutée par son collaborateur Grünzweig.

Dans la composition quantitative de l'outremer rouge, il y a ceci de remarquable que, dans sa décomposition par un acide, il reste, comme produit secondaire, seulement de l'acide sulfureux et pas de sulfure d'hydrogène.

Tous ces corps étant très-éloignés du véritable but de ce Rapport, nous laisserons à l'avenir prochain de montrer si, et dans quelle mesure, ils aideront à connaître la nature chimique de l'outremer, et quel sera leur sort dans l'industrie.

Dans les comptes-rendus sur les Expositions antérieures, on avait constaté statistiquement que le développement de l'industrie de l'outremer est allé constamment en croissant, depuis l'époque de sa découverte. Pour l'intervalle de 1862 à 1873, la statistique observe les mêmes progrès.

Les fabriques d'outremer se sont produites très-largement à l'Exposition de Vienne; les deux tiers environ des fabriques existantes étaient représentées.

Le Rapporteur cependant n'a pas limité son relevé statistique aux seules fabriques exposantes, il l'a étendu à toutes les autres. Grâce au bon vouloir et à la prévenance de la plupart de ces fabriques, il a été possible de former un ensemble de documents très-complets, d'après lesquels nous donnons ici les principaux résultats suivants.

Depuis 1862, la production d'outremer a augmenté dans le Rapport de 100 à 240; le nombre d'ouvriers employés et la consommation de force motrice, comme 100 et 200; l'augmentation a porté principalement sur les fabriques allemandes.

Peu d'applications nouvelles sont venues, depuis 1862, s'ajouter à celles connues antérieurement; il en est une cependant qui, quoique secondaire en apparence, n'en consomme pas moins des quantités considérables de cette couleur. C'est l'empesage du linge, pour lequel l'outremer est aujourd'hui très-employé.

Le produit destiné à cet usage est fourni au commerce sous forme de petites boules. La seule fabrique de Marienberg a livré dans l'année 1872 environ 40 millions de ces boules; ce chiffre représente la consommation annuelle de 200,000 ménages moyens. En 1862, la même fabrique avait produit à peine la moitié de cette quantité. Cette nouvelle application de l'outremer ne manquera pas de contribuer aussi à rendre cette substance, autrefois si coûteuse, accessible à l'usage quotidien de tout le monde.

Des indications de prix ont été présentées par 11 fabriques pour l'année 1862, et par 15 pour l'année 1872. Ces prix, rapportés à une même unité de poids, présentent des différences notables. Les prix les plus élevés se trouvent parmi ceux des fabriques françaises; ce qui tient sans doute aux impôts sur les matières premières, à la douane protectrice contre l'importation, et à une préparation coûteuse. Mais les prix allemands sont également très-divers. Ici la cause est dans la qualité du produit. Avec un même outremer brut, on fait des outremers d'une valeur très-différente suivant qu'on pousse plus ou moins loin la préparation mécanique; de sorte que les prix d'une fabrique varient avec la qualité qu'elle produit, ce qui, d'ailleurs, a lieu dans toutes les branches de l'industrie.

La comparaison de la production, de la force motrice et de la main-d'œuvre employées, conduit à des résultats analogues à ceux des époques précédentes.

La moyenne des prix de vente était, d'après les indications des fabriques ci-dessus :

En 1862, les 100 kilogrammes d'outremer se vendaient 40 thalers 5 (151 fr. 87 1/2).

En 1872, les 100 kilogrammes d'outremer se vendaient 37 thalers (139 fr. 59).

Vingt fabriques ont fait connaître le montant de leur exportation et de leur vente à l'intérieur. Nous résumons ces indications dans les tableaux ci-après.

Ici également les fabriques allemandes ont maintenu leur ancienne prépondérance. Presque toutes participent à l'exportation, et quelques-unes dans la proportion des deux tiers et même des trois quarts de leur production. L'exportation d'Allemagne, dans sa totalité, est à celles de tous les autres pays produisant de l'outremer comme 5 : 1 en 1862, et comme 4 : 1 en 1872. Parmi les fabriques françaises, une seule, des plus récentes, exporte en quantité *relativement* très-considérable; il en est de même de l'unique fabrique belge et de l'une des deux autrichiennes.

NOMS DES PAYS	1862. — PRODUCTION				1872. — PRODUCTION			
	NOMBRE DE FABRIQUES	NOMBRE D'OUVRIERS	FORCE MOTRICE EN CHEVAUX VAPEUR	PRODUCTION EN KILOGR.	NOMBRE DE FABRIQUES	NOMBRE D'OUVRIERS	FORCE MOTRICE EN CHEVAUX VAPEUR	PRODUCTION EN KILOGR.
Allemagne	16	701	530	2.753.632	23	1.508	1.200	6.579.308
France	6	153	150	527.000	6	228	355	1.156.000
Belgique	1	60	20	175.000	1	110	108	450.000
Autriche	1	70	40	100.000	2	85	55	400.000
	24	964	740	3.555.632	32	1.931	1.718	8.585.308

PAYS DE PRODUCTION	Vente en 1862.		Vente en 1872.	
	A L'INTÉRIEUR	A L'ÉTRANGER	A L'INTÉRIEUR	A L'ÉTRANGER
	kilogrammes.	kilogrammes.	kilogrammes.	kilogrammes.
Allemagne	1.495.315	1.258.315	2.940.017	3.639.291
France	430.000	97.000	822.000	334.000
Belgique	44.000	131.000	112.500	337.500
Autriche	75.000	25.000	225.000	175.000
	2.044.315	1.511.315	4.099.517	4.485.791
	3.555.630		8.585.308	

Parmi les pays d'importation, l'Angleterre, on le sait, occupe le premier rang. Pendant la période des dix dernières années, elle a, comme précédemment, tiré toute sa consommation d'outremer de l'étranger. Ce fait, si singulier au premier abord, le paraît moins quand on en recherche la cause. Cette cause est celle qui, depuis longtemps déjà, est considérée comme la base de la prospérité de l'industrie dans notre siècle ; elle s'appelle : *division du travail.*

(*La suite des rapports à la prochaine livraison.*)

COMPTES-RENDUS DES TRAVAUX ÉTRANGERS

Par M. E. NOELTING.

Sur la phloréine, l'hématéine et la brésiléine.

Par M. RUDOLF BENEDIKT.

L'auteur, en faisant réagir l'acide nitreux sur la phloroglucine, a obtenu une matière montrant non pas les caractères des dérivés diazoïques de la résorcine et de l'orcine, découverts par M. Weselsky, mais analogues plutôt à deux matières colorantes connues depuis longtemps, l'hématéine et la brésiléine, la phloréine. En même temps il a déterminé la véritable composition de ces deux corps.

PHLORÉINE

La préparation de la phloréine est difficile; il faut absolument travailler entre certaines limites de température déterminées et alors même on n'obtient guère que 30 pour 100 de la phloroglucine en colorant.

Dans de petits flacons contenant 4 grammes de phloroglucine déshydratée dissous dans 300 centimètres cubes d'éther anhydre, on ajoute, en agitant continuellement, 100 gouttes, environ 4 centimètres cubes, du réactif de Weselsky (dissolution saturée d'acide nitreux dans l'acide nitrique de 1.25), puis on abandonne la dissolution dans un endroit frais. Alors une goutte du liquide évaporée sur un verre de montre abandonne de la phloroglucine inaltérée, preuve que la matière colorante ne se forme pas encore à froid. Elle prend naissance en chauffant et concentrant le liquide. A cet effet, on décante d'une petite quantité de résine formée et on distille l'éther dans de petits ballons, au bain-marie, chauffé à environ 80 degrés. Il reste alors un résidu semi-liquide d'une belle couleur violette, dont on précipite la matière colorante sous forme de flocons bruns-rougeâtres très-légers. On réunit le résultat de toutes les opérations dans un cylindre plein d'eau et on lave par décantation jusqu'à ce que le liquide qui, au début, était rouge-brun, n'ait plus qu'une coloration jaune. On recueille le précipité sur un filtre et on le dessèche dans le vide; il se présente alors sous forme de lamelles d'un vert cantharide.

Cependant le colorant n'est pas encore pur ainsi; comme il ne cristallise pas, il est fort difficile d'obtenir un produit donnant à l'analyse des chiffres concordants. Le meilleur mode de purification est de le réduire par le zinc et l'acide sulfurique à l'état de combinaison hydrogénée incolore et soluble dans l'éther qui, à l'air, régénère rapidement le colorant.

A cet effet, on introduit la matière colorante, précipitée à l'état de flocons, dans un grand ballon, on la délaie avec de l'eau, on verse dessus une couche d'éther, puis on ajoute un peu de poussière de zinc et d'acide sulfurique étendu. En agitant, la matière colorante se décolore rapidement et la combinaison réduite passe facilement dans l'éther, qui se colore alors en jaune. On décante l'éther, on agite le liquide encore une ou deux fois avec de nouvelles quantités d'éther et on filtre à travers un filtre sec. Le produit réduit est tellement oxydable qu'il était impossible de l'isoler, déjà en distillant l'éther le colorant se régénère. Pour l'isoler, on reprend le résidu par l'ammoniaque, on filtre, on le précipite par l'acide chlorhydrique étendu, on lave bien et on dessèche dans le vide; on a alors la *phloréine* pure.

A l'état sec, elle se présente sous forme d'une poudre vert foncé d'un bel éclat métallique. Elle se décompose à une haute température seulement, sans fondre d'abord et sans se sublimer, même partiellement; elle brûle avec une flamme éclairante, laissant comme résidu beaucoup de charbon difficilement combustible.

Elle est presque insoluble dans l'eau, même bouillante; soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique en brun foncé; dans les alcalis et les carbonates alcalins, en pourpre intense et très-beau. L'acide nitrique l'attaque énergiquement; le produit principal de la réaction est l'acide oxalique.

Une dissolution aqueuse de chlore la décolore en donnant un produit soluble dans l'éther, incristallisable et rougissant à l'air; on n'a pas réussi à le purifier.

La phloréine est très-difficilement combustible, il faut chauffer quatre ou cinq heures au rouge vif pour obtenir à l'analyse des chiffres concordants.

Les analyses mènent à la formule empirique $C^{18}H^{11}AzO^{7}$.

	Expérience.				Théorie pour $C^{18}H^{11}AzO^{7}$
	I	II	III	IV	
	—	—	—	—	—
C.....	62.30	62.73	61.62	61.26	61.19
H.....	3.40	3.43	3.75	3.39	3.12
Az.....	.....	4.36	3.92	4.25	3.97
O.....	.....	.....	.....	.....	31.72

En fondant la phloréine avec la potasse caustique on obtient de la phloroglucine; l'azote se dégage à l'état d'ammoniaque.

La phloréine, comme le bois de Brésil, ne tire que fort mal sur les fibres végétales ou animales; avec des mordants, on obtient des nuances ressemblant beaucoup à celles que donne le bois; brunes avec le fer, rougeâtres avec l'alumine, grisâtres avec l'oxyde de chrome.

L'auteur n'a pas réussi à préparer des dérivés de la phloréine; un essai pour obtenir une triéthylphloréine en traitant la triéthylphloroglucine par l'acide nitreux, donna également un résultat négatif. La triéthylphloroglucine resta inaltérée; il paraît donc que le groupe hydroxyle doit exister à l'état de liberté pour que l'acide nitreux puisse former des colorants.

La formation de la phloréine et sa décomposition par la potasse s'expliquent par les formules suivantes :

I. $\underbrace{3\,C^6H^6O^3}_{\text{Phloroglucine.}} + HAzO^2 = \underbrace{C^{18}H^{11}AzO^7}_{\text{Phloréine.}} + 4\,H^2O$

II. $C^{18}H^{11}AzO^7 + H^6 + 2\,H^2O = 3\,C^6H^6O^3 + AzH^3$

La formule de constitution pourrait être analogue à celle de la matière colorante que M. Liebermann a préparée par l'action de l'acide nitreux sur le phénol.

$$\underbrace{Az\begin{cases}C^6H^5OH\\OC^6H^5\\OC^6H^5\end{cases}}_{\text{Matière de Liebermann.}} \qquad Az\begin{cases}C^6H^2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\\C^6H^2\begin{cases}O\\OH\end{cases}\\C^6H^2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\end{cases}$$
Phloréine.

HÉMATÉINE

Après s'être assuré que la phloréine contenait de l'azote, l'auteur, frappé de la grande ressemblance de cette substance avec l'*hématéine* et la *brésiléine* fut amené à reprendre l'étude de ces corps. Il y constata d'abord la présence de l'azote, en fit de nouvelles analyses et lui attribua la formule $C^{48}H^{39}O^{18}Az = 3\,(C^{16}H^{13}O^6)Az$. Les anciennes analyses de MM. Erdmann (1) et Reim (2) concordent d'ailleurs pour le carbone et l'hydrogène très-bien avec la nouvelle formule, mieux même qu'avec l'ancienne $C^{16}O^{12}O^6$.

	Erdmann.				Reim	Benedikt.		
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C =	62,80	62.93	62.23	62.68	63.9	....	....	62.49
H =	4.14	4.18	4.18	4.15	4.1	....	...	4.39
Az =	....	....	....	....	....	1.36	1.61	1.60

Théorie pour $3\,(C^{16}H^{13}O^6)Az$

C	=	62.81 pour 100.
H	=	4.25 —
Az	=	1.52 —
O	=	31.42 —

BRÉSILÉINE

D'après M. Reim, on obtient, en traitant la brésiline par l'acide nitreux, une matière colorante analogue à l'hématéine. L'auteur a analysé ce produit et lui attribue la formule :

$C^{66}H^{51}O^{21}Az.$

(1) *Erdmann's Journal*, XXVI, p. 193.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IV, p. 329.

	Expérience. I	Expérience. II	Théorie pour $3(C^{22}H^{17}O^7)Az$
C =	66.01	66.51	66.38 pour 100.
H =	4.11	3.98	4.28 —
Az =	1.44	1.46	1.17 —

L'hématéine et la brésiléine se forment donc d'une manière tout analogue à la phloréine.

$$\underbrace{3(C^{16}H^{14}O^6)}_{\text{Hématoxyline.}} + HAzO^2 = \underbrace{C^{48}H^{39}AzO^{18}}_{\text{Hématéine.}} + 2H^2O$$

$$\underbrace{3(C^{22}H^{18}O^7)}_{\text{Brésiline.}} + HAzO^2 = \underbrace{C^{66}H^{51}AzO^{21}}_{\text{Brésiléine.}} + 2H^2O$$

Ce qui distingue ces deux dernières avec la phloréine, c'est que par les réducteurs celle-ci donne naissance à une combinaison hydrogénée incolore, tandis que celles-là régénèrent l'hématoxyline et la brésiline.

Toutes les trois matières colorantes peuvent être préparées par l'action de l'acide nitreux sur leurs chromogènes; la brésiléine et l'hématéine prennent même déjà naissance par l'action simultanée de l'ammoniaque et de l'oxygène, probablement parce que l'ammoniaque et l'oxygène forment ensemble de l'acide nitreux.

$$AzH^2 + 3O = H^2O + AzO^2H.$$

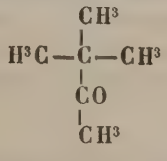
Dans ces circonstances, la phloroglucine est transformée, d'après M. Hlasiwetz (1), d'abord en phloramine $C^6H^2(OH)^3\,AzH^2$; puis, par l'action de l'oxygène, en un produit brun, amorphe, de la formule $C^{18}H^{15}AzO^7$, qui, évidemment, a des rapports étroits avec la phloréine $C^{18}H^{11}AzO^7$. Dans la préparation de la phloréine, quand on n'observe pas exactement les conditions indiquées plus haut, on obtient souvent aussi des produits brunâtres qui se dissolvent dans l'ammoniaque en brun et non en pourpre, comme la phloréine même.

(Liebig's *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVIII, p. 92.)

Sur trois pinacolines nouvelles.

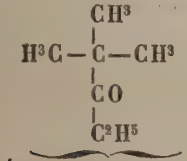
Par M. A. Wischnegradsky.

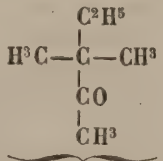
La pinacoline ordinaire était jusqu'à présent la seule acétone contenant un radical alcoolique tertiaire. M. Butlerow le reconnut comme méthyle-triméthyle-carbyle-acétone

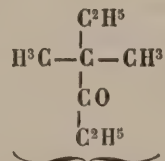


et la considéra comme le premier membre d'une nouvelle série d'acétones qu'il désigna sous le nom de *pinacolines*.

L'auteur a préparé trois membres nouveaux de cette série, dont deux, isomères entre elles, contiennent sept, la troisième huit atomes de carbone. Toutes trois se comportent à l'oxydation comme la piconiline ordinaire. Ces trois acétones sont :

I.  Éthyle-butyle-pinacoline.

II.  Méthyle-amyle-pinacoline.

III.  Éthyle-amyle-pinacoline.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIX, p. 202.

Toutes trois furent préparées d'après la méthode générale de synthèse des acétones, action des chlorures acides sur les combinaisons zinciques des radicaux alcooliques et traitement ultérieur par l'eau, la première avec le chlorure de triméthyle-acétyle et l'iodure d'éthyle, la seconde et la troisième avec le chlorure de diméthyle-éthyle-acétyle et les iodures de méthyle et d'éthyle.

L'*éthyle-butyle-pinacoline* est un liquide bouillant entre 125°5 et 126, d'une odeur rappelant à la fois le camphre et la menthe. Son poids spécifique est 0.831 à 0 degré, et 0.810 à 21 degrés. Son coefficient de dilatation entre 0 et 21 degrés est donc 0.00109. A l'oxydation par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, elle donne de l'acide triméthyle-acétique et de l'acide acétique.

La *méthyle-amyle-pinacoline*, isomère de la précédente, est également un liquide incolore; elle bout entre 131°.5-136°.5, par conséquent 6°.5 plus haut que son isomère, ce qui est assez remarquable, car les deux substances ne se distinguent que par la position relative du groupe éthyle. Son poids spécifique est 0.842 à 0 degré et 0.825 à 21 degrés; le coefficient de dilatation entre 0° et 21° = 0.00102. A l'oxydation, elle donne de l'acide éthyle-diméthyle-acétique et un peu d'acide acétique provenant probablement de la décomposition de celui-ci.

L'*éthyle-amyle-pinacoline* ressemble, dans ses propriétés physiques, aux deux précédentes; elle bout entre 150°.5 et 151°.5. Son poids spécifique à 0 degré est 0.845, à 21° = 0.829; son coefficient de dilatation entre 0 et 21° = 0.00098. A l'oxydation, elle fournit de l'acide éthyle-méthyle-acétique et de l'acide acétique.

A l'oxydation, le groupe CO reste donc uni au radical alcoolique tertiaire, tandis que le radical primaire est oxydé de son côté; les radicaux tertiaires se comportent ainsi comme les radicaux aromatiques. (Liebig's *Annalen der Chemie*, t. CLXXVIII, p. 103.)

Sur la décomposition du tétrachlorure de naphtaline.

Par MM. F. Krafft et F. Becker.

Laurent décrit six naphtalines bichlorées obtenues par décomposition du tétrachlorure de naphtaline; MM. Faust et Saame (1), en répétant ses expériences, n'ont pu les isoler; ils n'ont obtenu que deux modifications de naphtaline bichlorée bien caractérisées, l'une fondant à 35-36 degrés, l'autre à 68 degrés. Les auteurs ont repris cette étude : en décomposant le tétrachlorure de naphtaline par la potasse alcoolique, ils ont obtenu l'α-dichloronaphtaline pure fondant à 35-36 degrés; en chauffant rapidement avec reflux de petites quantités (1 gramme) de tétrachlorure, ils n'ont obtenu que la β-bichloronaphtaline fondant à 68 degrés; enfin, en maintenant pendant quelque temps des quantités plus considérables de tétrachlorure en ébullition tranquille, ils ont obtenu simultanément les deux modifications α et β. (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, IX, p. 1088.)

Sur la dibenzamide.

Par MM. L. Barth et C. Senhofer.

MM. Hofmann et Buckton (2), en traitant le cyanobenzol (benzonitrile) par l'acide sulfurique fumant, ont obtenu de l'acide sulfobenzoïque et de l'acide phénylène-disulfureux; plus tard M. Engelhard, en traitant ce corps par l'anhydride sulfurique, obtint de l'acide sulfobenzamique à côté d'un corps cristallin non étudié. Les auteurs, en introduisant lentement 7 parties de benzonitrile dans un mélange intime de 7 parties d'acide sulfurique et 4 parties d'acide phosphorique anhydre, abandonnant le mélange à l'air pendant quelques heures, puis ajoutant de l'eau, ont obtenu un corps bien cristallisé en aiguilles effilées incolores, fondant à 144 degrés, et se décomposant à des températures plus élevées sans se sublimer. Il se ne dissout presque point dans l'eau à froid, peu à chaud, facilement dans l'alcool, l'éther, le chlo-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 65.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 98.

roforme et la benzine. Ses réactions sont neutres. Les analyses lui assignent la formule $C^{14}H^{11}AzO^2$; ses réactions le caractérisent comme dibenzamide :

$$Az\begin{cases} CO.C^6H^5 \\ CO\,C^6H^5 \\ H \end{cases}.$$

En effet la potasse caustique le décompose quantitativement en acide benzoïque et ammoniaque d'après l'équation :

$$\underbrace{(C^7H^5O)^2AzH}_{\text{Dibenzamide.}} + 2KHO = \underbrace{2C^7H^5KO^2}_{\substack{\text{Benzoate} \\ \text{de potasse.}}} + AzH^3.$$

La dibenzamide forme aisément des sels; le sel de sodium est soluble; il contient une demi-molécule d'eau de cristallisation; avec la plupart des sels métalliques il donne des précipités floconneux qui deviennent rapidement cristallins.

Les auteurs n'ont pu décider si la dibenzamide se forme directement par l'action du mélange acide sur le benzonitrile, ou seulement par l'addition ultérieure de l'eau; toujours est-il que lorsqu'on traite le mélange primitif par le chloroforme, on ne peut pas en extraire de dibenzamide.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 975.)

Un nouveau mode de préparation de l'hydroquinone.

Par MM. P. Weselsky et J. Schuler.

M. Weselsky (1) a démontré qu'en faisant passer de l'acide nitreux gazeux dans une dissolution éthérée de phénol refroidie avec de la glace, on obtient au bout de peu de temps une abondante cristallisation de nitrate de diazophénol. En dissolvant ce sel dans l'acide sulfurique moyennement concentré (1 volume d'acide, 2 volumes d'eau), ajoutant de l'alcool, puis de l'éther, jusqu'à ce qu'il se produise un trouble, on obtient, en refroidissant fortement, au bout de quelque temps, le sulfate. Avec celui-ci on peut, au moyen du chlorure de baryum, préparer aisément le chlorhydrate.

Le diazophénol ainsi formé est en tous points identique avec le dérivé diazoïque du paramidophénol (dérivant du nitrophénol fondant à 114 degrés), préparé par M. R. Schmitt (2); le sulfate, le chlorhydrate, le chloroplatinate, avaient la même forme cristalline, et le chloroplatinate, la même solubilité; 2 35 parties dans 100 parties d'eau à 18 degrés.

En faisant bouillir la dissolution aqueuse du sulfate, elle se colore en rouge et on n'obtient qu'une résine rougeâtre, et l'éther ne retire rien de la dissolution aqueuse, tandis qu'on aurait dû s'attendre, d'après la théorie, à la formation d'une dioxybenzine :

$$\underbrace{C^6H^4(OH)Az^2HSO^4}_{\text{Sulfate de diazophénol.}} + H^2O = \underbrace{C^6H^4(OH)^2}_{\text{Dioxybenzine.}} + H^2SO^4.$$

On arrive à réaliser cette équation en ajoutant préalablement à l'eau 10-15 pour 100 d'acide sulfurique concentré, et on fait bouillir jusqu'à ce que le liquide se colore en rouge foncé. Il ne se sépare point de résine; on reprend le liquide par l'éther qui, distillé, laisse un résidu cristallisant au bout de quelque temps. Il est distillable, se sublime en aiguilles incolores qui fondent à 170 degrés; sa dissolution aqueuse donne, avec le perchlorure de fer, des aiguilles aplaties d'un beau vert et d'éclat métallique. L'analyse lui assigne la formule $C^6H^6O^2$; son identité avec l'hydroquinone est donc incontestable.

En employant un sel pur, on obtient en moyenne 42.6 pour 100 d'hydroquinone brute. Théoriquement on aurait dû en obtenir 50. On n'arrive à ce rendement qu'en répétant cinq fois l'ébullition avec l'eau et l'extraction à l'éther.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 98.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. I, p. 67.

En employant un sel moins pur le rendement était de 36 pour 100 de produit brut. Pour le purifier, on dissout dans l'eau, précipite les matières résineuses par l'acétate de plomb, élimine l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré et traite à l'éther comme ci-dessus.

En faisant bouillir le chlorhydrate avec de l'eau, on obtient à côté de matières résineuses 30 à 36 pour 100 d'hydroquinone pourvu qu'on ne prolonge pas l'ébullition trop longtemps.

Cette transformation est intéressante aussi en ce sens qu'elle est une nouvelle preuve de la position para de l'hydroquinone, et par conséquent de la quinone. M. Salkowski avait d'ailleurs déjà réussi à transformer la paramidoanisidine, l'éther méthylique du paramidophénol, en hydroquinone. (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1159.)

Sur le noir d'aniline (*Suite*).

Par M. R. Nietzky.

Dans un Mémoire précédent (1), l'auteur a mentionné une nouvelle matière colorante bleue obtenue par l'action de l'aniline sur le noir d'aniline à température élevée.

Pour la préparer, on épuisa le noir d'aniline brut plusieurs fois à l'alcool ; on le transforma en base libre par la soude étendue, puis en acétate en l'humectant avec de l'acide acétique. On dessécha celui-ci et on le chauffa dans une cornue avec huit ou dix fois son poids d'aniline à 150-160 degrés.

L'action était très-lente; pour arriver à une transformation complète il fallait, selon les quantités mises en œuvre, chauffer de six à huit jours. En élevant la température, on accélère la réaction, mais on obtient alors des produits secondaires qui rendent difficile la purification de la matière colorante.

On interrompit l'opération quand un échantillon se dissolvait presque complétement dans l'alcool. On versa alors la masse dans une grande quantité d'acide chlorhydrique étendu, qui dissolvait l'aniline en même temps qu'une grande quantité d'impuretés, tandis que la matière colorante se précipita à l'état de chlorhydrate.

Ce sel fut dissous dans l'alcool, l'alcool distillé partiellement, la base précipitée par l'eau et la soude étendue, et purifiée par des dissolutions répétées dans l'éther et précipitation de cette dissolution par l'acide chlorhydrique.

La dissolution éthérée de la base pure était d'une belle couleur rouge ressemblant à de la fuchsine. En ajoutant un acide, le sel correspondant fut précipité entièrement.

Le chlorhydrate purifié de cette manière cristallise par le refroissement de sa dissolution alcoolique en petites aiguilles d'un éclat cuivrique.

Il fut cristallisé plusieurs fois dans l'alcool étendu, auquel on avait soin d'ajouter chaque fois un peu d'acide chlorhydrique, pour prévenir une perte d'acide du sel. Une matière violette, rougeâtre, resta dans les eaux-mères, tandis que le sel même prit une coloration d'un bleu de plus en plus pur.

Il se dissout facilement dans l'alcool, point dans l'éther et l'eau. La couleur bleue de la dissolution alcoolique est virée au cramoisi par les alcalis fixes ainsi que par l'ammoniaque.

La dissolution alcaline de la base ainsi que la dissolution neutre des sels sont décolorées par ébullition avec la poussière de zinc, mais la couleur revient immédiatement à l'air. Les dissolutions acides sont également décolorées par le zinc.

L'acide sulfurique concentré dissout ce corps avec coloration bleue ; en chauffant il se forme un acide sulfoconjugué. L'acide nitrique concentré, même fumant, le dissout à ce qu'il paraît sans altération, avec coloration bleue ; en chauffant, il se décompose.

L'auteur a préparé et analysé le chlorhydrate, l'iodhydrate, le picrate et le chloroplatinate. De toutes les analyses effectuées avec des produits de préparations diverses il résulte qu'on a affaire à une base dont la molécule contient cinq atomes d'azote dans sa molécule.

Les analyses laissent indécis si la base a la formule $C^{36}H^{33}Az^5$ ou $C^{36}H^{31}Az^5$.

Chlorhydrate. — Préparé comme il a été indiqué plus haut, ce sel se présente sous forme

---

(1) *Moniteur scientifique*, 1876, p. 949.

d'une poudre légère, cristalline, de couleur bleue-violette et d'un éclat cuivrique peu marqué. A 140 degrés il perd peu à peu son acide. Pour les analyses il fut desséché à 100 degrés ;

	Théorie pour $C^{36}H^{33}Az^5HCl$	Théorie pour $C^{36}H^{31}Az^5HCl$	Expérience. I	II	III	IV	V	VI	VII
C =	75.59	75.85	75.49	75.31	75.50	.....	....	....	....
H =	5.94	5.61	6.07	5 90	5.83	.....	....	....	....
Az =	12.23	12.28	....	....	....	12.68	....	....	....
Cl =	6.21	6.23	....	....	....	.....	6.23	6.25	6.31

Les analyses I, II, V et VI ont été faites avec des produits de préparations différentes, III, IV et VII proviennent d'une seule et même préparation.

L'*iodhydrate* fut obtenu en précipitant la base dissoute dans l'éther par l'acide iodhydrique. Il ressemble beaucoup au chlorhydrate, seulement il est moins soluble dans l'alcool. Il fut desséché à 100 degré :

	Théorie pour $C^{36}H^{33}Az^5HI$	Théorie pour $C^{36}H^{31}Az^5HI$	Expérience. I	II	III	IV
C =	65.15	65.35	64.84	65.84	.....	.....
H =	5.12	4.84	5.47	5.06	.....	.....
Az =	10.55	10.58	....	....	.....	.....
I =	19.15	19.21	....	....	18.80	19.70

Les analyses I et IV, et II et III proviennent d'une même préparation.

Le *picrate* fut préparé en précipitant la dissolution alcoolique du chlorhydrate par une dissolution aqueuse d'acide picrique. Il est peu soluble dans l'alcool. La première analyse se rapporte à un produit précipité directement; pour la seconde, il fut cristallisé dans l'alcool, en présence d'un peu de disssolution aqueuse d'acide picrique. Il se sépara sous forme d'une poudre confusément cristalline, et fut désséché à 100 degrés :

	Théorie pour $C^{42}H^{36}Az^8O^7$	Théorie pour $C^{42}H^{34}Az^8O^7$	Expérience. I	II
C =	65.96	66.14	65.90	65.67
H =	4.71	4.45	4.78	4.84
Az =	14.65	14.69	....	....
O =	14.65	14.69	....	....

Le *chloroplatinate* se sépara sous forme d'un précipité violacé, cristallin, en ajoutant du chlorure de platine à une dissolution alcoolique acide du chlorhydrate. Il est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau. Pour l'analyse il fut desséché à 120 degrés. Il contient 1 molécule de chlorure de platine pour 2 molécules de chlorhydrate.

	Théorie. pour $(C^{36}H^{33}Az^5HCl)^2PtCl^4$	pour $(C^{36}H^{31}Az^5HCl)^2PtCl^4$	Expérience. I
Pt =	13.31	13.35	13.04

A l'inspection de tous les nombres fournis par l'analyse on voit qu'ils se rapprochent le plus de la première formule. Cependant, comme l'hydrogène a en général été trouvé un peu bas, la possibilité de la seconde n'est pas non plus exclue. L'auteur poursuit ses recherches dans l'espérance d'éclairer la constitution de ce corps.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1168.)

NOTE SUR LA FONCTION ANALYTIQUE DU FOIE

DÉDOUBLEMENT PAR HYDRATATION

Par M. le docteur Quinquaud.

On avait remarqué des modifications dans le taux de l'urée, excrétée en vingt-quatre heures par les urines (Prévost et Dumas, Bouchardat, Rose, Henri (de Manchester) Berzélius, Frerichs; plus tard Meisner, Parkes, Murchinson, Bouchard, Brouardel(1), examinèrent mieux la question); nous-même, en 1869, dans le service de mon regretté maître Lorain, je vis un cas d'atrophie jaune aiguë, où je ne pus déceler d'urée; en 1873, je fis à la Sorbonne des recherches chimiques que je cite plus loin; aussi, en 1874, je conseillai à mon ami le docteur Fouilhoux d'entreprendre des recherches sur ce sujet (thèse 1874); récemment le professeur Charcot a fait de savantes leçons à la Faculté (2) et propose le nom de *fonction désassimilatrice*. Enfin le docteur Genevoix a résumé l'état de la science dans sa thèse inaugurale (1876). — De toutes ces recherches il résulte que tantôt le taux de l'urée est augmenté dans les affections irritatives du foie sans grande altération du parenchyme, et qu'il diminue dans les maladies destructives, du moins à la phase d'altération profonde : de là est née la théorie de la fonction désassimilatrice (Charcot).

Pour nous, indépendamment des fonctions biliaires et glycogéniques, il existe deux autres fonctions du foie : l'une analytique que nous nommerons de *dédoublement* ou d'hydratation, parce que les principales actions chimiques se passent dans les matières albuminoïdes de l'organe hépatique qui se dédoublent et s'hydratent pour former des produits variés étudiés plus loin; hydratation s'opérant à l'aide d'une matière protéique, qui joue le même rôle que l'hydrate de baryte ou l'acide sulfurique dans nos laboratoires; c'est une fermentation de dénutrition; — l'autre fonction est *synthétique* et est en rapport avec la digestion : fonction de nutrition, d'assimilation; nous nous en occuperons dans une autre étude.

Pour le moment je ne veux dire que quelques mots sur la première : les preuves cliniques publiées par Charcot, Brouardel, Genevoix, sont connus de tous; on peut encore trouver des éléments de la question dans nos observations d'ictères; je n'y insisterai donc pas; je veux simplement apporter ici des *preuves chimiques :*

Après avoir pendant quarante heures abandonné à lui-même un foie de bœuf, et y avoir mis quelques gouttes d'acide cyanhydrique, on peut remarquer qu'il n'existe pas de putréfaction; si alors on vient à faire une analyse du parenchyme hépatique, on a :

État normal.		*Foie abandonné à lui-même.*	
Eau.....	716	Eau.....	650
Tissus insolubles	114	Tissus insolubles....	85
Albumine.....	22	Albumine.....	15
Matières collagènes..	60	Matières collagènes .	56
Matières extractives .	47	Matières extractives.	80

Le foie a été maintenu à la température de 38 degrés.

Plusieurs de ces analyses datent de 1873 et ont été faites dans le laboratoire de mon maître, le professeur Schützenberger.

Au premier abord, on est frappé de l'augmentation considérable de la proportion des matières extractives qui, de 50 en moyenne, ont atteint le chiffre de 80.

De plus, les matières solubles ont augmenté de quantité, tandis que les matières fixes ont diminué; l'albumine a diminuée ainsi que les matières collagènes.

De plus, si on pousse plus loin l'analyse, on trouve :

(1) Excellent Mémoire en voie de publication. *Arch. de phys.*, août 1876.

(2) *Progrès médical* nos 22, 23, 24, 1876.

1° De l'urée en quantité notable (= xanthine 0.062 au lieu de 0.024 à l'état normal);

2° Une grande proportion de leucine et de pseudo-leucine ;

3° Beaucoup de tyrosine ;

4° De la sarcine et divers produits azotés appartenant à ce groupe ;

5° Une matière gommeuse qui augmente également les proportions. Je crois avoir signalé le premier ce dernier produit. Cela prouve, pour le dernier du moins, que l'organisme animal accomplit des synthèses analogues à celles de l'organisme végétal ; ce qui est important au point de vue de la physiologie générale.

Voici quelques autres analyses qui ont donné à peu près les mêmes résultats :

Composition chimique de foie de bœuf non putréfié conservé à l'aide de l'acide cyanhydrique pendant cinquante-six heures.

2°	Eau	675
	Tissus insolubles	92
	Albumine	17
	Matières collagènes	58
	Matières extractives	76
3°	Eau	660
	Tissus insolubles	88
	Albumine	14
	Matières extractives	74
	Matières collagènes	56

Sur d'autres foies abandonnés à eux-mêmes pendant cinq à six jours (en empêchant la putréfaction), j'ai pu trouver les produits suivants :

1° Du glycocolle ;

2° De l'alanine, de l'acide amido-butyrique ;

3° De l'acide glutamique et d'autres produits de la série $C^nH^{2n-1}AzO^2$.

Or, si l'on fait l'analyse quantitative des matières collagènes, on trouve que la quantité a considérablement diminué.

Or, ce sont précisément ces mêmes matières que l'on obtient par le dédoublement de la gélatine à l'aide de l'hydrate de baryte, de la chaleur et d'une haute pression,

Par suite de la grande quantité de matières albuminoïdes, on retrouve dans le foie le mélange amidé au complet avec les trois séries :

$C^nH^{2n} + 1\,AzO^2$ (série du glycocolle) ;
$C^nH^{2n} - 1\,AzO^2$ (série acrylique) ;
$C^nH^{2n} - 1\,AzO^4$ (série aspartique).

Tout cela varie de quantité avec le temps pendant lequel on abandonne le foie à lui-même.

En généralisant on voit que le foie donne naissance, quand il est abandonné à lui-même, aux mêmes produits que ceux qui existent lorsqu'il se détruit dans l'atrophie jaune aiguë, car dans cette maladie les analyses que j'ai pu faire ont décélé ces différents corps dans le foie, le sang, les reins et les urines. Le processus chimique est un dédoublement : 1° des matières albuminoïdes ; 2° des matières collagènes ; dans ce cas il y a autophagie du foie. — Or, dans nos premières analyses de foie conservé, on ne peut pas dire qu'il s'agit d'une putréfaction puisqu'elle est empêchée par les antiputrides. C'est donc bien un acte cellulaire. D'ailleurs les produits sont exactement les mêmes que ceux que l'on rencontre dans l'atrophie jaune aiguë, où l'on ne contestera pas l'activité cellulaire. Donc, il est fort probable que pendant le fonctionnement physiologique, ces mêmes produits existent, et si on ne les a pas tous retrouvés, c'est que les analyses n'étaient pas assez parfaites. Je puis affirmer,

d'après les récentes analyses faites à la Sorbonne, que tous les produits signalés ci-dessus ont été rencontrés dans le foie à l'état normal.

Ainsi comprise, la fonction du foie aurait surtout pour effet de dédoubler certains produits en les hydratant.

Or, lorsqu'on opère sur le foie comme pour la recherche des ferments, on trouve en extrait une matière azotée impure, qui, mise en contact avec les peptones, les albumines les transforme en les dédoublant en urée, en leucine, en tyrosine, en sarcine, etc. Il est donc permis de supposer qu'il se trouve dans le foie une fonction générale de nutrition, mais d'une plus grande activité là que dans les autres tissus en raison même de sa structure spéciale, et que les albuminoïdes et autres produits sont dédoublés et hydratés dans la trame hépatique, dont les cellules renferment dans leur protoplasma une matière azotée, sorte de ferment à dédoublement, qui agit sur les albuminoïdes, dédoublement par hydratation qu'il est facile de comprendre en se rappelant que, d'après Schützenberger, l'albumine est une *uréide* complexe, qui contient les éléments de la taurine, de l'oxamide, la tyrosine, les acides amidés de la série $C^n H^{2n} + 1\ Az O^2$, et une amide cellulosique, plus un ou deux acides amidés plus oxygénés, dont l'un sera proche de l'acide aspartique. Ce dédoublement donne de l'urée, de l'acide urique, etc.; il s'agira maintenant de savoir si les autres tissus, les muscles possèdent la même propriété de décomposition, de dédoublement avec hydratation. Je serais porté à le croire, d'après quelques analyses des autres tissus.

Si, de plus, sur un animal vivant, on plonge une aiguille galvanique dans l'organe hépatique et que l'on irrite à l'aide d'un courant électrique, l'urée excrétée augmente souvent du double.

Pour l'urée il est facile de démontrer son passage dans le sang, et j'ai fait, même avant de connaître les expériences de Cyon, plusieurs injections et analyses qui prouvent la chose, en répétant à peu près le même mode expérimental que Cl. Bernard instituait pour démontrer la fabrication du sucre par le foie.

On tue un chien, on injecte par la veine-porte 70 pour 100 de sel marin dissous dans l'eau glacée, on porte le foie à 38 degrés, puis on fait traverser par une certaine quantité de sang les vaisseaux-portes.

Voici des analyses d'après ce procédé :

1re Série. —	Sang avant l'expérience pour 200 centimètres cubes.....	0gr.15
	Après l'expérience pour la même quantité.....	0gr.26
2e Série. —	Avant de passer 200 centimètres cubes donnaient.....	0gr.12
	Après injection, 200 centimètres cubes.....	0gr.28
3e Série. —	Avant, 200 centimètres cubes.....	0gr.14
	Après, 200 centimètres cubes.....	0gr.30

Ce n'est pas seulement l'urée qui passe dans le sang par cette opération, mais on y retrouve les matières suivantes en quantité plus considérable que normalement : 1° la leucine; 2° l'acide urique; 3° la sarcine; 4° les trois séries du mélange amidé, de la xanthine, de la matière gommeuse qui se transforme en acide mucique par l'acide nitrique. On voit aussi combien sont variées les altérations du liquide sanguin, par suite des fonctions imparfaites du foie.

Voici le procédé suivi : le parenchyme est broyé avec du sable et passé sur une toile; on filtre puis on concentre au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse; on voit souvent alors, après refroidissement, se déposer des cristaux.

On fait bouillir avec un excès d'alcool (90 pour 100), on voit alors le tout prendre l'aspect de la colle de Flandre; de nouveau refroidi on aperçoit de beaux cristaux en plaques ou en boules : c'est de la pseudo-leucine mélangée à la vraie leucine.

Les eaux mères sont distillées au bain-marie, le résidu étendu d'eau de baryte, qui précipite les phosphates, — l'excès de baryte est enlevé par un courant de gaz carbonique.

On reprend le liquide filtré auquel on ajoute un excès d'acétate de cuivre ; il se forme un précipité qui renferme, à l'état de combinaison la carnine, la sarcine, la xanthine et la guanine.

On débarrasse le liquide du cuivre par l'hydrogène sulfuré, on filtre.

On concentre, on traite par l'alcool froid, qui en extrait la leucine et la butalanine. Le précipité de cuivre est lavé à l'eau chaude, puis traité à chaud par l'acide chlorhydrique étendu. On filtre à chaud; par le refroidissement il se dépose une grande partie de la combinaison cuivrique.

On lave et on décompose par l'hydrogène sulfuré, et on a alors la carnine, que l'on purifie.

On fait passer dans l'eau-mère un courant d'hydrogène sulfuré, il se produit des cristaux de chlorhydrate de xanthine; puis par concentration du liquide décanté à froid, on a le chlorhydrate de guanine; puis, en précipitant par un excès d'ammoniaque, on a la guanine et la xanthine est dissoute.

Quand on veut obtenir la sarcine, on traite le premier précipité cuivrique par le nitrate d'argent et l'ammoniaque, on a un précipité gélatineux qu'on lave avec de l'eau ammoniacale, puis on fait cristalliser dans l'acide nitrique bouillant à 12° Baumé. — On a ainsi la combinaison nitro-argentique de sarcine, que l'on décompose par l'hydrogène sulfuré, on filtre, on concentre; on ajoute de l'ammoniaque et on a la sarcine en fines aiguilles.

BOUSSOLE A AIMANTS CIRCULAIRES DE M. ÉMILE DUCHEMIN

NOUVEAUX RAPPORTS

Dans notre précédent numéro (page 1150) nous avons mis sous les yeux de nos lecteurs un nouveau rapport favorable concernant les expériences de la boussole É. Duchemin, faites à bord du navire de l'État *le Dupleix*. Nous donnons aujourd'hui d'autres documents tout aussi satisfaisants que les derniers. Il n'est pas sans intérêt de suivre une idée française qui s'affirme aux quatre parties du monde.

CABINET
DU
MINISTRE

« *A Monsieur* Émile Duchemin.

« Monsieur,

« J'ai l'honneur de vous transmettre, ci-joint, un extrait du rapport rédigé à bord de *la Renommée*, sur les résultats pratiques donnés par votre rose à aimants circulaires.

« Comme vous le verrez par la lecture de cet extrait, les conclusions du rapport sont favorables à l'emploi de votre instrument.

« Recevez, Monsieur, l'assurance de ma parfaite considération.

« *Le vice-amiral, sénateur, ministre de la marine et des colonies.*
« Signé : L. Fourichon.

« Paris, le 11 octobre 1876. »

Expériences pratiques de la boussole à aimants circulaires de M. Émile Duchemin, faites par ordre du ministre, à bord de la frégate-école *la Renommée*, pendant une campagne de dix mois.

Rade de Brest, le 8 octobre 1876.

. . . . . .

Cette rose est la première livrée à la marine militaire, et quoiqu'elle n'ait pas reçu les perfectionnements que l'inventeur lui a apportés depuis 1873, elle a donné à bord de *la Renommée* les résultats *les plus satisfaisants*.

En quittant Brest le 10 octobre 1875, j'ai fait remplacer la rose réglementaire du compas étalon par celle de M. Émile Duchemin.

Un violent coup de vent, essuyé par la frégate dès notre sortie de Brest, m'a mis à même de juger de suite que la stabilité mécanique de l'instrument ne laissait rien à désirer et que sa stabilité magnétique était supérieure à celle de la rose ordinaire.

Depuis ce moment jusqu'à notre retour à Brest, c'est-à-dire pendant dix mois, la boussole circulaire n'a cessé de conduire le bâtiment et de fonctionner *à ma plus grande satisfaction.*

Dans les plus grands mouvements de roulis du navire, les relèvements d'objets terrestres ou d'astres étaient pris avec une sûreté et une précision telles que la rose circulaire n'a pas un seul instant été remplacée par la rose réglementaire.

Au moment du départ du bâtiment, l'instrument a été recouvert d'une couche de nickel, afin de le préserver de l'oxydation. La précipitation avec laquelle cette opération a été forcément faite à Paris, — puisque la rose n'a été remise à M. Duchemin que quelques jours avant le départ de la frégate, — a été, je crois, cause d'un décapage imparfait. La boussole était très-oxydée, ayant été pendant plus d'un an, sans désemparer, en usage à bord du *Faon*, où elle servait de compas étalon. Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que quelques points plus profondément oxydés n'aient pu être assez bien décapés pour que la couche de nickel adhérât parfaitement.

Le résultat a été qu'au bout de quelques mois d'usage l'oxyde a percé la couche de nickel et que la rose porte aux environs des points neutres trois ou quatre taches de rouille assez prononcées (1). Le régime de la boussole n'en a été nullement changé, comme quelques personnes en manifestèrent la crainte. La ligne des pôles n'a subi aucune déviation, le frottement pour décaper n'a produit aucun point conséquent.

En résumé, Monsieur l'amiral, la rose circulaire que vous m'avez donné l'ordre d'étudier m'a semblé surtout intéressante parce que, en usage depuis 1873, son magnétisme n'a subi aucune altération soit comme intensité, soit comme localisation sur l'anneau d'acier.

Cependant aucune précaution particulière n'a jamais été prise pour lui conserver ses qualités, tout au contraire.

Elle a toujours servi sur le pont, tant à bord du *Faon* qu'à bord de *la Renommée*, et par conséquent exposée à des chocs nombreux et aux intempéries de l'atmosphère.

J'estime que comme rose de compas à liquide, elle ne doit aussi rien laisser à désirer.

. . . . . .

Le capitaine de vaisseau commandant LA FLORE (*ci-devant frégate-école* LA RENOMMÉE).

Signé : MEYER.

CABINET DU MINISTRE

« *A Monsieur* ÉMILE DUCHEMIN.

« Monsieur,

« J'ai l'honneur de vous transmettre, ci-joint, copie d'un rapport concernant les expériences faites à bord du *Laplace*, pendant la campagne de ce bâtiment à Terre-Neuve, sur la rose à aimants circulaires.

« Recevez, Monsieur, l'assurance de ma considération distinguée.

« *Le vice-amiral, sénateur, ministre de la marine et des colonies.*

« Et par ordre :

« *Le contre-amiral, chef d'état-major,*

« Signé : Baron ROUSSIN.

« Paris, le 2 novembre 1876. »

---

(1) L'auteur de la boussole circulaire pense qu'il faut attribuer cet accident au polissage de la couche galvanique de nickel qui recouvre les barreaux circulaires, opération délicate qui a l'inconvénient d'affaiblir par trop ou d'enlever même des parties nickélisées.

Extrait d'un rapport sur la boussole Duchemin, expérimentée à bord du *Laplace*, commandé par M. le capitaine de vaisseau Galiber.

Bord du *Laplace*, Cherbourg, le 26 octobre 1876.

La boussole circulaire Émile Duchemin, expérimentée à bord du *Laplace*, est une rose de $0^m.20$ de diamètre. . . . . .

Le petit diamètre de cette rose n'a pas permis de l'employer en service courant. Les graduations étaient en effet trop éloignées de la ligne noire intérieure de l'habitacle; il y avait difficulté pour le timonier à maintenir le navire en route (une rose de $0^m.25$ eût été nécessaire). Malgré cela, le compas Duchemin a été employé pour expériences et l'on s'en est servi utilement lorsque le mauvais temps et les roulis affolaient les roses ordinaires.

Les expériences ont porté d'abord sur la fixité de la ligne des pôles. Pendant toute la campagne, aucune déviation anormale n'a été remarquée; du reste, la petite aiguille que M. Duchemin place au centre de la rose, indiquant à chaque instant la ligne des pôles, permet de vérifier aussi souvent qu'il est nécessaire si sa direction coïncide bien avec la ligne nord et sud marquée sur le compas. Cette expérience souvent répétée a toujours donné le même résultat; il est donc permis d'ajouter notre expérience à celles si nombreuses faites jusqu'à présent et de dire avec nos devanciers que la ligne des pôles des compas de M. Duchemin est *parfaitement stable*, qu'en tous cas on en a une vérification constante et rapide sous la main, grâce à l'emploi de la petite aiguille auxiliaire.

Sensibilité. — La puissance magnétique de cette rose étant incontestablement supérieure à celle de nos compas à aiguille, on comprend que sa sensibilité doit en être plus grande : c'est ce qui a été constaté. *Le compas Duchemin ne dort pas, et accuse rapidement toutes les embardées.*

Stabilité. — C'est aussi dans cette supériorité de puissance magnétique qu'il faut chercher l'explication des grands avantages qu'offre cette rose, lorsque le bâtiment est soumis aux grands et violents mouvements que lui communique souvent une mer très-grosse.

Le 4 mai, à la cape, et le 11 octobre fuyant devant le temps, les amplitudes des oscillations des roses ordinaires dépassaient six quarts; la rose Duchemin avait des amplitudes d'à peine un à deux quarts et permettait de gouverner, chose impossible autrement qu'au juger avec nos roses ordinaires.

Cette puissance magnétique supérieure doit en outre diminuer les déviations du compas. Nous n'avons pu constater le fait, les déviations du *Laplace* étant si faibles qu'elles rentraient presque toujours à la mer dans les limites des erreurs d'observations (2 degrés au plus).

Il y aurait, suivant nous, un moyen pratique de définir la supériorité magnétique de cette rose et même de la mesurer ou du moins de la comparer à celle d'une de nos roses ordinaires.

En employant l'alidade déviatrice de M. le lieutenant de vaisseau Fournier, on arrive pour chaque compas à un écart maximum qui est atteint lorsqu'il y a équilibre entre l'action déviatrice de l'alidade et l'action directrice de la terre.

Plus la puissance magnétique de la rose sera grande, plus cet écart maximum sera faible. La comparaison des écarts permettra donc de préciser et de dire combien de fois la boussole Duchemin est supérieure en aimantation à la boussole ordinaire.

Il n'a pas été possible de faire cette expérience à bord du *Laplace*.

En résumé, nous devons constater que la boussole circulaire employée à bord du LAPLACE, *a donné des résultats excellents comme stabilité de ligne des pôles, comme sensibilité et comme stabilité mécanique; qu'elle est bien supérieure en calme au compas liquide qui dort facilement et bien supérieure par gros temps aux roses ordinaires qui sont souvent affolées.*

Pour extrait conforme :

Le sous-directeur, chargé du bureau des mouvements.

Signé : DES NOYERS, capitaine de vaisseau.

CABINET
DU
MINISTRE

« *A Monsieur* Émile Duchemin.

« Monsieur,

« J'ai l'honneur de vous transmettre, ci-joint, l'extrait d'un rapport de M. le commandant de *l'Atalante*, qui concerne les expériences faites à bord de ce bâtiment sur le compas circulaire de votre invention.

« Recevez, Monsieur, l'assurance de ma parfaite considération.

« *Pour le vice-amiral, sénateur, ministre de la marine et des colonies.*

« Et par ordre :

« *Le contre-amiral, chef d'état-major,*
« Signé : Baron Roussin.

« Paris, le 7 novembre 1876. »

Notes sur le compas à aimants circulaires de M. Émile Duchemin, expérimenté de Lorient en Chine et dans les mers de la Chine, à bord du cuirassé l'*Atalante*.

Vladivostock (Chine), le 31 août 1876.

. . . . . .

Comme termes de comparaison, nous avions à bord de *l'Atalante* :

1° Un compas ordinaire à une seule aiguille ($0^m.20$) : compas étalon, servant de compas de relèvement et installé sur la passerelle;

2° Un compas à liquide;

3° Les deux compas de route placés sur la dunette.

L'un de ces derniers, celui de bâbord, a été retiré de son habitacle dès les premiers jours de la campagne et remplacé par le compas circulaire qui n'a plus été touché depuis jusqu'à ce jour, *et dont on s'est servi constamment pour diriger la route.*

C'est donc comme compas de route principalement que nous avons pu jusqu'ici apprécier le compas Duchemin, nous réservant dans la suite de l'étudier comme compas de relèvement et aussi de le comparer au compas liquide.

La première qualité d'un compas de route est la *sensibilité*. Cette qualité, réclamée par M. Duchemin pour son appareil, est due à la grande puissance magnétique que la forme particulière de la rose et une aimantation convenablement faite permettent de concentrer dans une même direction; cette qualité, disons-nous, ne peut être contestée et une expérience journalière nous a montré que, des deux compas de route placés l'un à bâbord (le compas circulaire), l'autre à tribord de la barre (le compas ordinaire à aiguille), celui qui, pour un changement de route, était le moins paresseux et se mettait le premier en mouvement, était toujours le compas Duchemin.

Lorsque pour une cause quelconque la route change brusquement de direction, l'intensité des forces qui agissent sur une aiguille aimantée venant à se modifier, les déviations qui sont dues à ces forces varient aussi avec les différents caps du navire; comme conséquence, l'équilibre des roses est détruit et ne se rétablit que peu à peu, au bout d'un temps plus ou moins long; plus vite les oscillations seront éteintes, plus il sera facile au timonier de lire sur la rose le nouveau cap.

Une autre circonstance peut donner naissance aux oscillations de la rose et rendre par suite difficile, quelquefois même impossible, toute lecture : nous voulons parler de l'action de la bande qui a pour effet d'attirer successivement la pointe nord de l'aiguille au vent ou sous le vent. Quoique depuis notre départ de Lorient nous n'ayons jamais rencontré de grands roulis, puisque les angles d'inclinaison ont rarement dépassé deux ou trois degrés, cependant on a pu constater que, même pour ces faibles mouvements, tandis que les oscillations du

compas Duchemin étaient à peine appréciables, celles du compas ordinaire avaient assez d'amplitude pour rendre difficile la lecture du cap.

Toutefois, il est possible que, par mauvais temps ou dans une mer houleuse, les oscillations du compas nouveau soient de même nature que celles du compas ordinaire ; nous aurons sans doute d'ici à la fin de la campagne l'occasion de vérifier le fait.

Il nous resterait à parler de ce qu'on peut appeler la stabilité magnétique du compas, c'est-à-dire l'influence que peuvent exercer sur lui les éléments magnétiques du navire, éléments variables lorsque le navire se déplace d'une façon notable, surtout dans certaines directions. C'est à ces variations dans l'intensité et dans la direction de la puissance magnétique provenant du navire lui-même que sont dues les déviations ou angles de la ligne des pôles avec le méridien magnétique, angles qui changent eux-mêmes avec le cap.

Le tableau complet des déviations du compas de relèvement et des compas de route a été établi avant notre départ, mais le compas Duchemin n'étant arrivé à bord qu'un jour ou deux avant l'appareillage, la même opération n'a pu être faite pour lui.

Des observations de variations faites depuis, en divers points, nous ont permis d'avoir les éléments de la courbe actuelle des déviations, et, en les comparant à celles que fourniront de nouvelles observations, nous pourrons dans une prochaine note revenir sur ce point important.

Nous avons vérifié seulement un fait qui mérite d'être noté, c'est que la ligne des pôles de l'aimant circulaire n'a point changé depuis le départ.

Le sous-ingénieur de division,
Signé : De Gasquet.

A bord, Tchéfoo, le 17 septembre 1876.

Dans la traversée de Vladivostock à Tchéfoo, l'*Atalante* a roulé suffisamment, afin de permettre d'apprécier les facilités ou les difficultés, dans les conditions de roulis, pour suivre le cap avec le compas Duchemin : *Ce compas s'est montré, comme toujours, supérieur aux compas d'habitacle auxquels il a été comparé pendant la première partie de la campagne ; ses oscillations n'ont jamais dépassé deux degrés, quand celles de son voisin atteignaient huit ou dix degrés.*

*Le capitaine de vaisseau commandant l'*Atalante,
Signé : Caillet.

Le contre-amiral commandant en chef la division des mers de la Chine et du Japon,
Signé : Véron.

CABINET DU MINISTRE

« *A Monsieur* Émile Duchemin.

« Monsieur,

« J'ai l'honneur de vous transmettre, ci-joint, un extrait du rapport des expériences faites sur votre compas à aimants circulaires, à bord de *la Corrèze*.

« Recevez, Monsieur, l'assurance de ma parfaite considération.

« *Pour le vice-amiral, sénateur, ministre de la marine et des colonies,*

« Et par ordre :

« *Le contre-amiral, chef d'état-major.*

« Signé : Baron Roussin.

« Paris, le 16 novembre 1876. »

Extrait d'un rapport sur les expériences de la boussole circulaire, faites à bord de *la Corrèze*, pendant un voyage en Cochinchine.

A bord de *la Corrèze*, le 10 novembre 1876.

. . . . . .

Le compas que nous avions à expérimenter était une rose ordinaire de la marine, sur la-

quelle avaient été adaptés deux aimants circulaires réunis par une armature. Cette rose a été placée dans l'habitacle de route bâbord pendant la traversée de Toulon à Saïgon, et observée chaque jour et à chaque cap.

Sa *sensibilité* a toujours paru supérieure à celle des autres compas du bord. Elle indiquait immédiatement les moindres variations de cap quand les autres compas dormaient ou paraissaient affolés.

Sa *stabilité mécanique* est très-grande. Dans les grands roulis que nous avons eu à subir en traversant la mer des Indes, la rose Duchemin restait immobile, *l'homme de barre n'avait aucune indécision sur le cap.*

Sa *stabilité magnétique* n'a rien laissé à désirer. La ligne des pôles a été vérifiée en arrivant à Saïgon, et l'aiguille indicatrice s'est exactement placée dans la ligne nord et sud.

L'observation journalière de la variation, aux différentes latitudes et aux différents caps, a prouvé que les déviations étaient régulières et ne subissaient pas d'écarts brusques.

En résumé, la rose système Duchemin, que nous avons observée, a paru réunir une *sensibilité* et une *stabilité mécanique* et *magnétique* supérieure à celles des autres roses employées à bord.

Ont signé : *les officiers du bord, membres de la commission.*

Mes observations personnelles me font partager entièrement l'appréciation ci-dessus énoncée par les officiers que j'avais chargés de suivre la comparaison du compas Duchemin avec les compas ordinaires du bord. — A mon avis, je crois, bien que notre expérience ait été courte et faite sur une rose circulaire ancienne (1), que *le compas à aimants circulaires constitue un progrès réel et mérite la plus sérieuse attention.*

Toulon, bord, le 12 novembre 1876.

Le capitaine de frégate, commandant LA CORRÈZE.
Signé : GERVAIS.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 23 octobre. — Théorèmes relatifs à des systèmes de trois segments formant une longueur constante, par M. CHASLES.

— Remarques à l'occasion d'une critique de M. le docteur BOUÉ sur la théorie des trombes, par M. FAYE. On lit dans le *Bulletin* (1876, t. XIX) de l'Académie impériale des sciences de Vienne :

« Dans la séance du 20 juillet dernier, M. Boué a rappelé qu'il a vu des *trombes d'eau* en 1813 et 1814 sur l'Atlantique, près des Hébrides, en 1832 en Carinthie, entre Villach et Klagenfurt, et enfin de petites trombes du même genre sur la mer de Janina. Les deux premières descendaient évidemment des nuages; mais les trombes albanaises, formées par un ciel serein et une chaleur pesante, sans qu'il y eût un seul nuage au ciel, s'élevaient au contraire en tournoyant de bas en haut. Ces derniers faits lui paraissent contraires aux vues émises si souvent et avec tant d'insistance par M. Faye, qui a cru devoir étendre sa théorie des tourbillons solaires à *tous* les genres de tourbillons terrestres. M. Faye a même dit expressément que la théorie des trombes ascendantes d'aspiration est en contradiction complète avec les faits les plus décisifs, ou, pour mieux dire, qu'elle a le privilége singulier de ne pas représenter un seul fait.

Les trois trombes épirotes étaient bien plus petites que les trombes marines ordinaires; elles n'avaient que 70 ou 80 pieds de hauteur, mais elles n'en étaient que plus faciles à obser-

(1) Cette rose est un des premiers types construits en 1873. Elle fut expérimentée en 1874 et 1875 à bord du *Duchaffaut*. Elle donna lieu alors à un rapport favorable. Depuis sa construction, elle n'a subi aucune opération pour le renouvellement de son magnétisme, qui est resté parfaitement fixé sur les anneaux.

ver. Le fait du mouvement gyratoire qui y faisait monter l'eau jusqu'au moment où, après la formation de l'entonnoir, cette eau est subitement retombée dans la mer, s'y accusait de la manière la plus frappante. Faut-il croire que des phénomènes auxquels nous donnons le même nom générique appartiennent cependant à des modes de formation différents?

En tout cas, M. Boué conteste à M. Faye le droit d'étendre sa théorie des cyclones solaires à tous les genres de trombes marines indistinctement; car, s'il y a beaucoup de trombes qui se propagent de haut en bas, en revanche il y en a d'autres, plus rares il est vrai, qui s'élèvent de bas en haut sans atteindre la région des nuages. »

M. Faye résume ainsi sa réponse assez longue : « Je pense que les très-intéressants tourbillons que M. Boué a vus en 1838 rentrent dans la catégorie des trombes, tornados ou cyclones ordinaires, du moins au point de vue de leur mécanisme. Quant à la théorie météorologique de l'aspiration, elle me paraît encore, comme au moment où j'écrivais la phrase citée par M. Boué, phrase qui lui aura paru trop hardie, incapable de représenter ou d'expliquer un seul fait. Je maintiens que dans tous les phénomènes cycloniques, ouragans, typhons, trombes et tornados, l'air est animé d'un mouvement gyratoire descendant, ce qui tend à constituer la météorologie sur une base toute nouvelle, ainsi que je l'ai montré dans mes études sur les ouragans, les trombes, les orages et la grêle. Enfin il est bien vrai, comme le rappelle M. Boué, que ces idées m'ont été suggérées par l'étude des taches du soleil ; mais cela n'a rien d'inquiétant, puisque la mécanique des fluides ne change pas d'un astre à l'autre. Il est d'ailleurs moins admissible que jamais d'attribuer à ces taches une autre origine, au moment où les astronomes se montrent si préoccupés de la forme rigoureusement circulaire, comme le disque d'une planète, qu'elles affectent à leur début, forme incompatible, ainsi que leur noirceur, leur segmentation, leurs mouvements, etc., avec l'hypothèse des éruptions qui, elle aussi, n'a jamais pu expliquer sérieusement un seul fait. »

— De l'ordre d'apparition des premiers vaisseaux dans les organes aériens de l'*Anagallis arvensis*, par M. A. Trécul.

— Rapport fait à l'Académie des sciences sur les travaux de M. Francis Garnier, lieutenant de vaisseau, par M. d'Abbadie, rapporteur. — « Une des lois organiques de la fondation de l'Institut détermine que, lorsqu'il aura paru un ouvrage important dans les lettres, les sciences ou les arts, l'Institut pourra proposer au Corps législatif de décerner à l'auteur une récompense nationale. » (Loi du 15 germinal an IV, article XXIX.). Autorisée par cette loi, votre Commission vous propose de demander une récompense de ce genre pour la veuve de Francis Garnier, mort il y a près de trois années, après avoir rendu d'éclatants services à la science et aux plus hauts intérêts de la France. Suit un long rapport où sont rapportés les hauts faits de l'intrépide marin. Son voyage en Chine fut publié par lui en (1873) deux volumes in-4° de 500 pages chacun, entremêlés de plus de 200 cartes ou dessins de tout genre, avec un atlas de 22 plans ou cartes et un autre de 37 planches où l'architecture antique des Kmers, l'anthropologie, les scènes de la vie et quelques vues pittoresques initient le géographe à la connaissance des diverses nations visitées. La carte des régions parcourues dans ce voyage mémorable est appuyée sur 64 déterminations de latitude et 14 longitudes indépendantes. 11 de ces dernières ont été obtenues par une altitude moyenne de 2,000 mètres, dans le Yunnan, province la plus occidentale de la Chine.

Le Rapport de la Commission, revêtu de l'approbation de l'Académie, sera transmis en son nom à MM. les ministres de la marine, de l'instruction publique et des finances.

Par décision de M. le ministre de l'instruction publique, notifiée à l'Académie des sciences, une pension annuelle de 1,200 francs vient d'être accordée à M^me^ veuve Francis Garnier.

C'est bien peu, quand on compare cette chétive aumône aux riches pensions d'État accordées à des veuves d'anciens serviteurs recommandés plutôt par leurs complaisances au souverain que par leurs services au pays.

— Note sur les effluves électriques, par M. A. Boillot.

— De la détermination de la profondeur de la mer au moyen du baromètre et sans l'emploi de la ligne de sonde. Mémoire de M. C. W. Siemens, présenté par M. Tresca.

— Sur les applications industrielles du phosphure de cuivre et du bronze phosphoré. Note de MM. H. de Ruolz-Montchal et de Fontenay. — Après avoir établi d'une manière qui paraît

incontestable leur priorité pour l'introduction du phosphore dans la fabrication soit des métaux simples, soit de divers autres alliages métalliques, ces habiles ingénieurs ajoutent : « L'alliage phosphoreux est susceptible d'une application spéciale, qui peut avoir de l'importance. Nous avons l'honneur de présenter à l'Académie deux cloches de mêmes dimensions, coulées l'une en phosphure de cuivre à la dose de $^{9}/_{100}$, l'autre en bronze dans la proportion ordinaire de 78 de cuivre et 22 d'étain.

Le son de la première possède des qualités d'acuité, d'intensité et de timbre qui nous paraissent très-supérieures à celles de la seconde. Grâce à la grande affinité du phosphore pour le cuivre, la composition du phosphure est la même dans toutes ses parties, et l'on sait que le métal de cloche ordinaire est loin de présenter cette homogénéité. Il y a lieu de croire que la portée relative du son doit être plus considérable.

Si l'on diminue la dose de phosphore et qu'on la ramène à quelques millièmes, on peut arriver à un résultat qui n'a jamais été obtenu jusqu'ici, savoir : à couler en sable du cuivre rouge, sans modifier sensiblement ses propriétés physiques au point de vue industriel. Nous introduisons le phosphore dans le bronze à la dose d'environ $^{3}/_{1000}$. Cet alliage, plus dur que le bronze ordinaire, et, par conséquent, d'une usure moins rapide, jouit surtout de la propriété de donner de très-beaux frottements, ce qui constitue, comme on le sait, un point capital pour le travail des divers organes des machines. Ce bronze (comme le cuivre phosphoré qui entre dans sa composition) possède la qualité précieuse de pouvoir être indéfiniment refondu, sans perte *industriellement* appréciable.

Sur la cure de l'élongation hypertrophique du col de l'utérus, par la myotomie utéro-vaginale ignée, par M. Abeille.

— MM. H. Boutmy et L. Faucher demandent l'ouverture d'un pli cacheté déposé par eux le 6 août 1872, et contenant une Note sur la préparation industrielle de la nitroglycérine.

« Ayant à organiser, dans une usine de l'État, une fabrication industrielle de nitroglycérine, nous avons cherché et nous sommes arrivés à éviter les fortes élévations de température, et, par suite, à opérer avec sécurité.

Deux considérations théoriques nous ont guidés :

1° Chercher à ralentir la réaction, en engageant au préalable la glycérine dans une combinaison qui ne serait détruite que peu à peu par la formation de la nitroglycérine : la chaleur dégagée à chaque instant pourrait alors se dissiper aisément par rayonnement et conductibilité;

2° Chercher à éliminer, de la réaction finale donnant naissance à la nitroglycérine, la chaleur dégagée par la combinaison avec l'acide sulfurique de l'eau d'hydratation de la glycérine et de l'eau d'hydratation de l'acide nitrique.

A cet effet, nous préparons à l'avance :

De l'acide sulfoglycérique, en traitant la glycérine à 30 degrés par trois fois environ son poids d'acide sulfurique à 66 degrés;

De l'acide sulfonitrique, en mélangeant à poids égaux l'acide sulfurique à 66 degrés et l'acide nitrique à 48 degrés.

Ces deux préparations donnent lieu à des dégagements de chaleur considérables.

Nous réunissons ensuite ces deux acides, de manière à réaliser un mélange aux proportions suivantes (ou très-voisines) :

Glycérine	100
Acide nitrique	280
Acide sulfurique	600

L'élévation de température est alors limitée à 10 ou 15 degrés, et la réaction ne peut être regardée comme terminée qu'au bout de vingt-quatre heures. La nitroglycérine forme une couche assez nettement distincte au-dessus des acides, dont elle peut être séparée par décantation, ce qui rend les lavages faciles. Les acides conservent d'ailleurs un titre assez élevé.

— Rapport sur les expériences faites, dans plusieurs communes de la Charente, en vue de

la destruction du Phylloxera, par M. Boutin aîné, délégué à la station départementale d'Angoulême, en 1876.

Conclusions. — Je crois impossible de trouver un agent insecticide capable de prévaloir contre les sulfo-carbonates proposés par M. Dumas; eux seuls seront toujours la base de tous les composés appelés à rendre service à la viticulture pour la destruction du Phylloxera, à une condition, cependant, c'est d'opérer en octobre, novembre et même décembre, et préférablement de mars à fin mai. — En juin et juillet les essais ont été négatifs.

— MM. Lecomte adressent un Mémoire « sur l'utilisation du papier imperméable pour préserver les vignes de la gelée. Renvoyé à M. Decaine.

— M. É. Duchemin adresse les documents relatifs aux résultats obtenus dans les expériences sur sa boussole à aimants circulaires : 1° à bord de *l'Orne*, dans un voyage autour du monde; 2° à bord de la frégate-école *la Renommée*, dans une campagne de dix mois; 3° à bord du *Dupleix*, dans les mers d'Islande.

On sait que le *Moniteur scientifique* publie régulièrement et textuellement les rapports officiels qu'on lui communique, et nos lecteurs en trouveront plus loin de nouveaux, page 1257

— Sur une proposition générale de la théorie des coniques. Note de M. Halphen.

— Nouveau Mémoire d'analyse mathématique; par M. C. Fouret.

— Sur les effets des tourbillons observés dans les cours d'eau. Note de M. Bouquet de la Grye, présentée par M. Jurien de la Gravière.

— Sur les lois du mouvement vibratoire des diapasons; par M. E. Mercadier.

— Sur l'appareil électrique de la torpille. Deuxième Note par M. Ch. Rouget. — Le procédé d'injection intersticielle employé par M. Ranvier ne m'a jamais donné, soit seul, soit suivi de l'imprégnation par le chlorure d'or, que des préparations défectueuses et impropres à déceler la véritable disposition de l'expansion terminale des nerfs électriques. L'immersion de petits fragments de l'organe électrique pris sur l'animal vivant dans des solutions d'acide osmique, de 1 à 2 pour 100, où ils séjournaient pendant un ou deux jours, m'a permis, au contraire, d'obtenir des préparations où se montrent avec une netteté parfaite non-seulement les terminaisons nerveuses en réseaux, mais tous les éléments constituants des disques électriques.

Séance du 30 octobre. — Lettre de M. Hind, communiquée par M. Le Verrier. — « M. Hind a reconnu et il fait remarquer que l'observation effectuée le 9 octobre 1819, par Stark, du passage d'une petite tache ronde et noire devant le soleil, est parfaitement représentée par la formule donnée par M. Le Verrier dans la séance de l'Académie du 2 octobre, page 649.

L'observation de Stark est ainsi confirmée, et le nombre des passages sur le soleil de la planète supposée se trouve porté à six, savoir : 1802, 1819, 1839, 1859 et 1862. »

Nous ferons remarquer à nos lecteurs que, dans son article sur les planètes intra-mercurielles, publié dans notre dernier numéro, page 1163, M. Radau avait fait le même calcul (voir page 1167, ligne 3), sans connaître la communication de M. Hind. Notre numéro a paru, d'ailleurs, le 30 octobre, c'est-à-dire le jour même où M. Le Verrier communiquait la Note ci-dessus.

— Étude sur l'appareil reproducteur des Éphémérines; par M. Joly, professeur à Toulouse.

— Sur une nouvelle lampe électrique imaginée par M. P. Jabloschkoff. Note de M. L. Denayrouze.

« La nouvelle source lumineuse se compose de deux charbons fixés parallèlement à une petite distance l'un de l'autre et séparés par une substance isolante susceptible de disparaître en même temps que les charbons. Lorsque le courant commence à passer, l'arc voltaïque jaillit aux deux extrémités libres des deux charbons. La couche la plus voisine de matière isolante fond, se volatilise et déchausse lentement la double baguette de charbon, absolument comme la cire d'une bougie découvre progressivement sa mèche unique à mesure que la combustion se propage de haut en bas.

L'idée en question, qui ne paraissait au début qu'une simplification, à la vérité très-grande, des procédés de production de la lumière électrique, en supprimant les régulateurs, s'est révélée à l'étude comme entraînant des conséquences importantes.

La chaleur de la combustion des charbons, perdue dans l'air avec les régulateurs, est utilisée avec la bougie pour la fusion et la volatilisation du mélange isolant. La composition de celui-ci peut varier à l'infini, car on peut employer la plupart des substances terreuses. Les matières réputées les plus infusibles se volatilisent lorsqu'on les introduit au cœur de l'arc voltaïque, comme nous le faisons, grâce à la disposition adoptée pour la bougie électrique.

Nous employons indifféremment comme substances isolantes le sable, les verres, les mortiers, les laques, etc., etc. Notre mélange le plus simple et adopté provisoirement comme le moins coûteux, se compose de sable et de verre pilé.

La lumière provenant de l'incandescence de cette substance dans l'arc voltaïque produit des effets analogues à ceux de la lumière Drummond.

Nous n'avons pas la prétention d'avoir obtenu du premier coup le meilleur mélange, mais il en est qui nous ont déjà donné, à force électrique égale, le double de la lumière d'un régulateur.

Enfin, nous sommes parvenu à diviser la lumière électrique produite par une seule source de courant.

Avec une seule machine Gramme du type ordinaire, sortie des ateliers Bréguet, nous arrivons à faire brûler trois bougies à la fois. »

— Sur la distribution du magnétisme à la surface des aimants; par MM. Trève et Durassier.

— Sur le dépérissement des vignobles de la Côte-d'Or.

— M. Eugène Wery soumet au jugement de l'Académie un appareil destiné à servir de ventilateur pour les appartements et les mines, ou d'aspirateur pour les cheminées. Le procédé employé par l'auteur consiste à produire, en dehors du tube central d'aspiration, un courant d'air dirigé suivant une hélice; ce courant d'air se mêle dans la partie haute de l'appareil au gaz aspiré suivant le tube central et active le tirage.

— Sur la polarisation rotatoire du quartz; par MM. J.-L. Soret et Ed. Sarasin.

— Sur les lois du mouvement vibratoire des diapasons. Note de M. Mercadier.

— Réactions chimiques du gallium; par M. Lecoq de Boisbaudran.

— Sur l'aldéhyde téréphtalique; par M. E. Grimaux.

— Sur la formation simultanée de deux trioxyanthraquinones et la synthèse d'un nouvel isomère de la purpurine; par M. A. Rosenstiehl.

— Sur l'appareil électrique de la torpille (troisième partie); par M. Ch. Rouget.

— Sur les phénomènes de la division du noyau cellulaire, par M. Balbiani. Note présentée par M. Cl. Bernard.

— Variations de l'état électrique des muscles dans les tétanos produit par le passage du courant continu, étudiées à l'aide de la contraction induite. Note de MM. Morat et Toussaint, présentée par M. Cl. Bernard.

— Sur quelques faits relatifs à la nutrition de l'embryon dans l'œuf de la poule; par M. C. Dareste.

— De l'influence de l'empoisonnement par l'agaric bulbeux sur la glycémie; par M. Oré.

Conclusions : 1° Chez les chiens qui ont succombé à l'action des agarics bulbeux, on ne trouve de matière sucrée ni dans le sang, ni dans le foie, dix-huit, six, cinq heures après la mort.

2° On rencontre, au contraire, la matière sucrée, et cela d'une manière constante, chez tous les animaux soumis à l'emploi de ces champignons, si l'on examine le sang ou le foie peu d'instants avant la mort ou immédiatement après.

3° L'absence de sucre chez les premiers ne tient donc pas à une influence destructive que l'agaric bulbeux exercerait sur la fonction glycogénique.

— De l'emploi de l'acide picrique dans le traitement des plaies; par M. Eug. Curie. — « Ce procédé, dit l'auteur, se rattache théoriquement aux moyens qui ont pour but de faire des tissus ou de leurs sécrétions une membrane protectrice contre les influences nuisibles de l'air, considéré comme agent irritant ou comme agent de transport des organismes inférieurs. On se sert, suivant le cas, de l'acide picrique en solution aqueuse, de pièces de pansement imbibées de cette solution, ou mieux encore de ouate picriquée, c'est-à-dire de ouate sèche

dans laquelle on a incorporé de l'acide picrique. C'est ce dernier mode qui est généralement le plus commode dans l'application. Cette méthode offre en résumé l'avantage de supprimer la suppuration. »

— M. J. Rambosson adresse une Note portant pour titre : « Enchaînement de la transmission et de la transformation du mouvement dans des milieux divers. »

Séance du 6 novembre. — Sur une expérience devant être exécutée en vue de la destruction du Phylloxera ; par M. Émile Blanchard. — « J'aurais préféré ne pas entretenir l'Académie d'une expérience, avant qu'un succès en ait prouvé la valeur, mais l'avantage de la signaler sans retard m'a paru évident. L'expérience qui va être exécutée dans le Médoc est d'une entreprise facile pour tous les viticulteurs, et il me paraît désirable qu'elle soit faite sur un grand nombre de points de la France. Si elle réussit, dès l'année prochaine, son efficacité sera démontrée. Enduire des vignes et des échalas d'une couche de coaltar est une opération simple et peu dispendieuse. L'éclosion des jeunes Phylloxeras ne s'effectuant qu'au printemps, c'est durant la saison hivernale, alors que la vigne est dépouillée de feuilles, qu'il s'agit de mettre l'enduit propre à détruire les œufs logés dans les fissures ou sous les écorces. Selon M. de La Vergne, ainsi que l'expérience le lui a prouvé, les vignes enduites de coaltar semblent avoir prospéré mieux que les autres; la dépense est fort légère, le travail très-médiocre, le succès fort probable. »

— Réponse à M. Balbiani, au sujet des migrations et des pontes des Phylloxeras; par M. Lichtenstein.

— Lettre à M. Dumas sur les produits de l'œuf d'hiver du Phylloxera vastatrix ; par M. P. Boiteau.

— M. Mouillefert adresse à l'Académie des photographies constatant l'efficacité du traitement des vignes phylloxérées, par le sulfocarbonate de potasse. « L'efficacité du remède, dit le délégué de l'Académie, est incontestable. »

— D'après les journaux dont les rédacteurs assistent aux séances de l'Académie, M. Bouillaud, qui vient de visiter les Charentes, aurait protesté contre les succès obtenus, disent MM. les délégués, par les sulfocarbonates auxquels on a renoncé depuis longtemps et dont l'emploi, fût-il efficace, serait d'ailleurs impraticable. M. Dumas aurait répondu très-longuement, donné des explications et fait même des aveux, confirmant les dires de M. Bouillaud, mais le *Compte-Rendu* étant muet comme un poisson sur cet incident, nous ne pouvons que renvoyer au compte-rendu du *Bien public* du jeudi ou vendredi 9 ou 10 de ce mois.

— Un autre incident sur lequel le *Compte-Rendu* est tout aussi muet, est celui qu'a suscité M. Henry-Sainte-Claire Deville dans sa protestation contre la commission du mètre. Le journal *Les Mondes*, du 9 novembre, publie sous la signature F. M. la Note suivante :

« Une discussion pénible et violente s'est élevée hier lundi, à l'Académie des sciences. M. Henry-Sainte-Claire-Deville s'est plaint amèrement de ce que ses collègues de la Commission française du mètre l'auraient déshonoré devant le monde savant tout entier, en l'accusant de n'avoir pas su ou voulu faire l'analyse exacte de l'iridium fourni par lui et M. Debray pour la préparation de l'alliage employé à la fabrication des mètres et des kilogrammes étalons. Un chimiste hollandais aurait mis en évidence dans cet alliage la présence du ruthénium, et M. Edmond Becquerel y aurait constaté par des essais magnétiques la présence d'une petite quantité de fer. M. Tresca, rédacteur du rapport en question, s'est efforcé d'écarter toute discussion personnelle, en prenant acte du fait que le métal des étalons préparé avec l'iridium de M. Deville, malgré les petites impuretés de ruthénium et de fer, répondait parfaitement au but que la commission internationale avait voulu atteindre et dépassait même ses espérances. En effet, la densité, le coefficient de dilatation, le coefficient d'élasticité de l'alliage platine-iridium ne varient pas d'un millième, d'un échantillon à l'autre, et sont exactement compris entre les limites d'exactitude fixées par les commissions, de sorte qu'il ne laisse absolument rien à désirer. Il s'est trouvé seulement, cette fois, que l'analyse physique s'est montrée bien supérieure à l'analyse chimique. M. Henry-Sainte-Claire Deville ne s'est pas montré satisfait des explications si heureuses de M. Tresca ; il exigeait la suppression dans le rapport des griefs formulés contre lui. M. le général Morin s'est ému à son tour; il a montré,

par les lettres mêmes de M. Deville, que celui-ci avait bien les torts qu'on lui imputait. En réalité, il ne pouvait plus y avoir entre les honorables académiciens qu'échange de personnalités, et l'Académie s'est formée en comité secret pour déclarer que la discussion s'arrêterait là. »

— Recherches sur la production de dépôts électrochimiques d'aluminium, de magnésium, de cadmum, de bismuth, d'antimoine et de palladium ; par M. Arm. Bertrand.

— M. Faure adresse une Note concernant l'efficacité des iodures contre l'intoxication saturnine. — Les observations ont été faites par l'auteur dans une fabrique de céruse qui lui appartient. Il s'est pris lui-même comme sujet d'expérience. A la suite d'une intoxication très-prolongée et d'une guérison incomplète par les remèdes ordinaires, il a obtenu des effets excellents par un traitement à l'iodure de potassium, administré à la dose de 3 centigrammes. Depuis cette époque et malgré une sensibilité excessive aux émanations saturnines, il a toujours combattu, avec succès, des intoxications fréquemment répétées.

M. Faure estime qu'un ouvrier assez intelligent pour déterminer lui-même les quantités qu'il devra s'administrer, obtiendra toujours, par un traitement quotidien à la dose de 5 à 10 centigrammes d'iodure de potassium ou de fer, les effets les plus satisfaisants, sans être obligé d'interrompre son travail.

N'oublions pas de dire en annonçant ce succès que c'est M. Melsens qui est le propagateur de la méthode, et que voilà bien des années déjà qu'il sollicite de l'Académie un prix qui consacrerait les bienfaits de l'emploi des iodures pour prévenir les accidents saturnins.

— M. D. Scotellari adresse une Note relative aux résultats produits par l'éclairage des ateliers de pose de photographie par la lumière violette.

La lumière violette opère plus rapidement que la lumière blanche ou bleue, ce qui diminue à peu près de moitié la durée de la pose; par suite de l'homogénéité de la teinte projetée sur le visage, les clichés étant mieux réussis, il devient peu nécessaire de les retoucher. Au point de vue de la fidélité des portraits, certaines personnes, très-impressionnables à la lumière ordinaire, ne l'étant plus sous l'influence exclusive des rayons violets, la ressemblance obtenue est parfaite, le visage est plus calme. Sous le rapport artistique, les photographies faites sous les rayons *exclusivement* violets sont bien mieux modelées, mieux détaillées dans les parties éclairées, mieux fouillées dans les parties ombrées, de telle sorte que les portraits ressortent avec un cachet de fini remarquable.

— Sur un nouveau phénomène dynamomagnétique, note de MM. Trève et Durassier. — Voici une très-jolie expérience réalisée par ces savants et répétée devant l'Académie. — Soit un aimant en fer à cheval, de longueur quelconque, recouvert sur une face d'un vernis, ou mieux d'une lame de verre. Si, sur sa partie neutre, on dépose un cylindre de fer doux, on voit celui-ci se mettre en mouvement vers les pôles, qu'il atteint dans un temps qui est naturellement fonction du poids du cylindre et de la force coercitive de l'aimant.

L'attraction magnétique ne s'exerce donc plus ici dans le champ si limité qu'on lui connaissait, mais *sur toute l'étendue* de l'aimant.

— Recherche de la fuchsine dans le vin; par M. E. Bouilhon. — Après avoir expliqué pourquoi il rejette l'emploi de l'ammoniaque et de la soude, lorsqu'on recherche des traces de fuchsine dans le vin, l'auteur donne le procédé suivant :

500 centimètres cubes de vin sont placés dans une capsule, portés à l'ébullition et évaporés jusqu'au volume de 125 centimètres cubes environ; on retire la capsule du feu, et l'on y ajoute 20 grammes d'hydrate de baryte cristallisé. On agite, pour favoriser la réaction ; on laisse refroidir, on verse sur un filtre et le précipité est lavé à l'eau distillée, de façon à obtenir en tout 125 centimètres cubes de liquide filtré. Il faut toujours s'assurer, à l'aide de quelques cristaux d'hydrate de baryte ajoutés au liquide filtré, que la précipitation des matières colorantes du vin est complète ; dans le cas contraire il faudrait en mettre de nouveau et refiltrer la liqueur.

On l'introduit alors dans un flacon de 250 centimètres cubes environ, avec 50 à 60 centimètres cubes d'éther pur, et l'on agite fortement. On laisse reposer; dès que l'éther s'est complétement séparé du liquide aqueux, on le décante à l'aide d'une pipette et on le verse dans une capsule de porcelaine; on ajoute une goutte d'acide acétique à 8 degrés, trois à

quatre gouttes d'eau distillée, et une petite floche de soie blanche non tissée, composée de dix fils de 1 centimètre de longueur.

Si la quantité de fuchsine contenue dans le vin est un peu notable, l'acide acétique produit immédiatement une coloration rose; mais, dans le cas où il ne renferme que de très-faibles traces de cette substance, il faut attendre l'évaporation totale de l'éther. Le résidu se compose d'une petite quantité de liquide aqueux, dans lequel baigne la floche de soie. On chauffe alors très-légèrement la capsule, afin d'évaporer la plus grande partie de ce liquide et de concentrer les traces de matière colorante dans quelques gouttes; on favorise ainsi sa fixation sur les fibres de soie.

Ce procédé, lorsqu'il est exécuté avec soin, permet de déceler facilement un cent-millionième de fuchsine dans le vin.

— Contributions à l'anatomie et à l'histologie des Echinides; par M. L. Fredericq.

— Observation d'un bolide, dans la soirée du 5 novembre 1876; par M. Stanislas Meunier.

Séance du 13 novembre. — Après la lecture du procès-verbal, M. Bouillaud dit qu'il a été très-étonné de ne rien trouver dans le *Compte-Rendu* de l'intéressante discussion qui a eu lieu dans la dernière séance sur les ravages du phylloxera dans les Charentes. « Assurément, dit-il, je n'éprouve pas le moindre regret que mon discours, improvisé, et dont je n'avais, d'ailleurs, déposé sur le bureau aucun résumé, n'ait pas eu cet honneur, mais ce que je regrette profondément, c'est que la réponse de M. Dumas n'ait pas été insérée. A Dieu ne plaise que je revienne, d'ailleurs, sur les quelques considérations que je m'étais permises dans la précédente séance sur l'état actuel des moyens prophylactiques et curatifs du phylloxera! La maladie qui ravage nos vignobles étant connue dans son étiologie ou sa pathogénie, dans sa séméiologie ou ses signes *caractéristiques*, dans ses moyens prophylactiques ou préservatifs, et dans ses moyens thérapeutiques ou curatifs (du moins selon M. Mouillefert et les autres partisans des sulfocarbonates proposés par M. Dumas), et cette multiple connaissance datant déjà d'un certain temps, comment se fait-il que ce fléau n'ait cessé de poursuivre le cours de ses ravages et de ses dévastations? Quoi qu'il en soit, s'il est formellement démontré que les sulfocarbonates alcalins détruisent en totalité les phylloxeras des vignes chez lesquelles ils sont appliqués, dès que les conditions d'économie requises auront été trouvées, je prends l'engagement de les employer, pourvu toutefois qu'on me donne la garantie que les vignes de mes voisins ne viendront pas ensuite infecter les miennes. »

— M. Bertrand fait remarquer à M. Bouillaud que les paroles qu'il a prononcées dans la dernière séance auraient été imprimées au *Compte-Rendu*, s'il avait bien voulu, selon l'usage, en donner le texte à l'imprimerie.

— M. Dumas fait observer, de son côté, que la réponse à M. Bouillaud, sans la Note de ce dernier, eût été trouvée étrange, et en cela il a parfaitement raison.

— M. Chasles continue la publication de ses Mémoires sur trois segments faisant une longueur constante. — Nous ne connaissons que la pluie qui soit aussi monotone que les six continuelles pages de M. Chasles.

— Suite des observations des éclipses des satellites de Jupiter, faites à l'observatoire de Toulouse. Note de M. Tisserand.

— M. Descloizeaux fait hommage à l'Académie d'*un* exemplaire de son Mémoire sur l'existence, les propriétés optiques et cristallographiques et la composition chimique du microcline, nouvelle espèce de feldspath triclinique à base de potasse, suivi de remarques sur l'examen microscopique de l'orthose et des divers feldspaths tricliniques.

— Rapport sur un Mémoire de M. Fouqué, ayant pour titre : *Recherches minéralogiques et géologiques sur les laves des dykes de Théra*; par M. Daubrée, au nom d'une Commission. — Très-élogieux rapport, demande d'insertion dans le *Recueil des savants étrangers*, enfin, toutes les gracieusetés que l'on accorde à un futur confrère que l'on songe à s'associer.

— Recherche de la brachistochrone d'un corps pesant, eu égard aux résistances passives; par M. Haton de La Goupillière.

— Sur les caractéristiques des systèmes de coniques et de surfaces du second ordre; par M. Halphen.

— M. Ed. Buchwalder adresse, par l'entremise de M. Bouillaud, une Note tendant à établir que l'arrachage, au moment de l'apparition d'une tache phylloxérée dans un vignoble, est le seul moyen efficace pour combattre le fléau.

— M. J. Chéron adresse une réclamation de priorité au sujet de la méthode de pansement des plaies par la solution aqueuse d'acide picrique. — Sa Note a été lue le 25 septembre dernier au congrès de Bruxelles, et un résumé de sa lecture a été inséré dans les *Comptes-rendus* du congrès, page 302. Les beaux-esprits se rencontrent, répondra M. E. Curie.

— Observations relatives à la théorie générale des trombes. Note de M. Virlet-d'Aoust, et réponse de M. Faye.

— Communication de M. L. Saltet sur des problèmes de géométrie.

— Influence de la température sur l'aimantation ; par M. J.-M. Gaugain.

— Sur les hydrates du sulfate de cuivre. Note de M. L. Magnier de La Source, présentée par M. A. Wurtz.

— Sur le chlorure margarique et ses dérivés; par M. A. Villiers. Note présentée par M. Berthelot.

— Recherches sur la quercite; par M. L. Prunier. Deuxième Note présentée par M. Berthelot.

— Sur l'acide angélique. Note de M. Eug. Demarçay. L'auteur réclame contre une Note de M. Fittig, qui prétend qu'il s'est trompé dans son travail sur l'acide angélique. M. Demarçay a répété ses anciennes expériences avec de l'acide angélique purifié avec le plus grand soin et les a trouvées parfaitement exactes. M. Demarçay explique l'erreur dans laquelle est entré M. Fittig.

— Expériences physiologiques sur les fonctions du système nerveux des Échinides; par M. L. Fredericq.

— Sur l'état mobile de la *Podophya fixa;* par M. E. Maupas.

— Sur l'existence de l'asparagine dans les amandes douces. Note de M. L. Portes, présentée par M. Chatin. — En opérant sur 11 kilogrammes de graines provenant de 100 kilogrammes de fruits, l'emploi d'alcool à 90 degrés m'a permis d'extraire une trentaine de grammes de cristaux. Avec l'alcool absolu et la graine privée d'épisperme, le rendement est de 4.3 à 4.5 pour 1000. Cette matière est de l'asparagine, ainsi que nous nous en sommes assurés, M. Prunier et moi. Suit une longue série de constatations.

La nature de cette substance ainsi prouvée, la présence de l'asparagine, constatée aujourd'hui pour la première fois dans une graine non germée, a-t-elle une importance au point de vue de la physiologie végétale?

Depuis les travaux de M. Boussingault sur la végétation dans l'obscurité, depuis surtout que cet éminent physiologiste a si ingénieusement assimilé l'asparagine à l'urée animale, on admet que la présence de l'amide malique est concomitante de la germination, qu'elle ne préexiste pas dans la graine.

Il paraît donc tout d'abord y avoir opposition entre le fait que nous signalons et cette théorie ; mais les cas sont nombreux, en physiologie végétale, où le travail d'élaboration afférent aux divers phénomènes biologiques de végétation, de reproduction, etc., etc., est en avance sur sa marche ordinaire.

Pour ramener ces phénomènes, en apparence contradictoires, à un principe commun, il suffit donc d'admettre que, dans les amandes, par suite même de leur nature oléagineuse, les produits de transubstantiation qu'engendre la germination apparaissent bien avant l'époque où on les observe ordinairement dans les autres graines.

Ce travail a été fait dans les laboratoires de MM. Personne et Jungfleisch, à l'École supérieure de pharmacie de Paris.

— De l'influence des feuilles et des rameaux floraux sur la nature et la quantité de sucre contenu dans la hampe de l'agave. Note de M. Balland, présentée par M. Boussingault.

Il y a un an, M. Viollette faisait connaître à l'Académie (séance du 4 octobre 1875) les analyses qu'il avait exécutées, dans le but de déterminer l'influence exercée par l'effeuillage sur la végétation des betteraves. Il attribuait à l'effeuillage la diminution constatée dans la pro-

duction du sucre, et concluait en faveur de la théorie qui concède à la feuille, et non à la racine, l'élaboration de la matière sucrée.

Cette opinion de M. Viollette a été contestée par M. Cl. Bernard qui ne la trouve point suffisamment justifiée par les faits avancés. Elle a été soutenue par M. Duchartre, puis par M. Boussingault, qui a cité l'agave comme un argument favorable à cette thèse. C'est là le point de départ des expériences de l'auteur, qu'il résume ainsi :

Les nombreuses analyses que j'ai effectuées me conduisent aux conclusions suivantes :

La matière sucrée est inégalement distribuée dans les différentes parties de l'agave. Au moment où la hampe va paraître, c'est vers les régions inférieures des grandes feuilles externes que l'on rencontre le plus de sucre : l'extrémité des mêmes feuilles en contient moins, et là la majeure partie du sucre ne se trouve plus, comme précédemment, à l'état de saccharose, mais sous forme de sucre interverti. Plus on se rapproche du centre, moins les feuilles contiennent de matière sucrée, et le sucre réducteur semble croître, tandis que le sucre de canne va en diminuant. Dans le placenta central, les deux espèces de sucre tendent à s'équilibrer.

Il n'a pas été possible de retirer des radicelles une quantité de suc suffisante pour procéder aux dosages d'une façon satisfaisante.

D'autre part, la matière sucrée n'est pas répandue dans les hampes d'une façon uniforme; elle domine vers le bas, et le sommet contient une plus forte proportion de saccharose. Dans les pieds non effeuillés, le sucre va constamment en croissant : cette augmentation porte sur le sucre de canne, tandis que le sucre réducteur reste à peu près stationnaire. Dans les pieds effeuillés, la matière sucrée, tout en augmentant progressivement, est toujours en moindre proportion; elle est presque entièrement constituée par du sucre interverti.

L'effeuillage exercerait donc une action directe sur la matière sucrée contenue dans la hampe : toutes les expériences sont concordantes sur ce point; la hampe paraît à peine affaiblie par cette opération, qui retarde un peu son évolution, mais ne l'arrête point.

L'efflorаison produirait une action toute contraire. Partout où l'on s'est opposé au développement des fleurs, soit en tronquant la hampe, soit en mutilant les organes floraux (cette mutilation a toujours été plus ou moins incomplète, la longueur de la hampe se prêtant difficilement à cette exécution), la proportion du sucre de canne s'est accrue d'une façon très-notable, tandis que le sucre interverti n'a presque pas varié.

La proportion du suc contenu dans la hampe reste sensiblement la même; elle est un peu plus forte vers le bas, et paraît diminuer avec le temps. La densité de ce suc suit la marche ascendante du sucre. Son acidité, que j'ai dosée à plusieurs reprises, n'a pas subi d'écart; elle peut être représentée, en acide sulfurique monohydraté, par une valeur oscillant entre 0.02 et 0.34 pour 1000. C'est la quantité trouvée dans le placenta; dans les feuilles, elle est plus élevée, elle atteint de 0.68 à 0.85.

En résumé, il est permis de conclure de ces expériences que non-seulement les feuilles, mais encore les fleurs, jouent un rôle incontestable dans la formation du sucre contenu dans les hampes d'agaves. »

— Sur un fer météorique, très-riche en nickel, trouvé dans la province de Santa-Catharina (Brésil). Note de MM. E. Guignet et G. Oxorio de Ameida. — C'est à San-Francisco qu'on a rencontré ce curieux minéral :

La moyenne de plusieurs analyses a donné les nombres suivants :

Fer.....	64 pour 100.
Nickel.....	36 —

qui correspondent à très-peu près à la formule Fe^2Ni.

Cet alliage naturel du fer et du nickel est d'une pureté remarquable. Il ne contient ni chrome, ni cobalt, ni manganèse, ni cuivre; il n'est mêlé d'aucune gangue siliceuse. Sa composition chimique nous a paru des plus remarquables, car nous ne connaissons pas de fer météorique aussi riche en nickel.

Les usages industriels du nickel se multipliant de plus en plus, il nous paraît utile de signaler aux fabricants les propriétés fort remarquables de l'alliage naturel de 64 de fer et 36 de nickel.

M. Daubrée fait l'observation suivante :

MM. Guignet et d'Almeida annoncent une masse de fer métallique, riche en nickel, se rapportant par sa composition au fer météorique, et, comme lui, manifestant par l'action des acides les figures de Widmanstætten, qui n'aurait pas été trouvé à l'état isolé, mais qui paraîtrait appartenir à des roches terrestres. L'assertion de ce fait extraordinaire, si elle se confirmait par un examen plus attentif de la localité, aurait cependant un précédent. Les masses de fer natif et nickélé que M. Nordenskiœld a découvertes en 1870 au Groënland, à Ovifak, dans l'île de Disko, étaient en effet en partie enchâssées dans un filon de basalte, ainsi que l'a confirmé M. Nauckhoff dans une exploration postérieure.

Pour expliquer une telle association, on a supposé que ces masses de fer d'Ovifak seraient arrivées des espaces à une époque antérieure à la période actuelle, et qu'elles seraient tombées sur le filon de basalte dans lequel on les rencontre aujourd'hui, lorsque cette roche était encore assez molle pour se laisser pénétrer par ces sortes de projectiles. Mais, au lieu d'une coïncidence aussi singulière, rien n'empêche d'expliquer le fait en admettant, au contraire, que c'est des régions profondes de notre globe que ces masses de fer nickelé auraient été apportées avec le basalte. On sait, en effet, d'après les échantillons que certaines roches éruptives nous en amènent, que ces régions profondes renferment des masses avec péridot, qui offrent des traits de ressemblance des plus remarquables avec les météorites, de telle sorte qu'on est autorisé à penser qu'au dessous des réservoirs où gisaient ordinairement ces roches péridotiques, il peut exister du fer nickelé, comme celui qui nous arrive des espaces célestes.

— Composition chimique des eaux de la baie de Rio-Janeiro; par MM. Guignet et A. Telles. — Ce travail, ainsi que le précédent, a été exécuté dans le magnifique laboratoire que le gouvernement brésilien a fait récemment installer à l'École polytechnique de Rio-de-Janeiro, et qu'il a libéralement pourvu de tout le matériel nécessaire aux recherches scientifiques.

— Observation d'un bolide, le 6 novembre; par M. A. Guillemin.

DOSAGE DE L'AZOTE NITRIQUE DANS LES SUBSTANCES ORGANIQUES

COMPOSITION CHIMIQUE DE DIVERS COTONS-POUDRES

(Coton comprimé d'Abel, — papier collodion, — collodion.)

Par MM. P. Champion et H. Pellet.

D'après nos recherches, les substances organiques qui renferment de l'azote nitrique sont complétement réduites, dans certaines conditions, par les sels ferreux, et se comportent comme les azotates. En partant de là, nous avons appliqué au dosage de l'azote nitrique les procédés de Pelouze, ou de Schlœsing, en leur faisant subir une modification importante que nous indiquerons plus loin.

Lorsque les corps nitrés ne sont pas susceptibles d'être entraînés par la vapeur d'eau, nous employons la disposition d'appareil indiquée par M. F. Jean pour l'analyse des azotates (1).

Soit un ballon de 200 centimètres cubes environ, muni d'un bouchon de caoutchouc portant deux tubes, dont l'un se rend dans une cuve à eau, tandis que l'autre, effilé à sa partie inférieure, et muni d'un robinet en verre surmonté d'un entonnoir, sert à l'introduction des liquides.

On commence par remplir exactement, avec de l'eau distillée, la partie du tube comprise entre l'extrémité effilée et le robinet. On introduit ensuite dans le ballon $0^{gr}.5$ de la substance organique : on ajoute quelques grammes de sulfate double de fer et d'ammoniaque et environ 50 centimètres cubes d'eau; on ferme le ballon et on le porte à l'ébullition,

(1) *Bulletin de la Société chimique*, numéro de juin 1876, p. 13.

jusqu'à ce que tout l'air soit entraîné par la vapeur d'eau. Dans ces conditions, le sulfate de fer ammoniacal est sans action sur la plupart des corps nitrés. On place ensuite l'extrémité du tube de dégagement sous une cloche graduée et on remplit l'entonnoir avec un mélange d'acides chlorhydrique et sulfurique, qu'on laisse écouler lentement par le tube effilé. L'addition d'acide sulfurique a pour but d'accélérer la décomposition des corps nitrés, en provoquant leur dissolution rapide (1). Lorsqu'on a introduit environ 50 centimètres cubes du mélange, on ferme le robinet, en évitant toute rentrée d'air, et on maintient l'ébullition jusqu'à cessation complète de dégagement gazeux, ce qui a lieu en général après vingt ou trente minutes d'action. On mesure ensuite le volume du gaz, en tenant compte de la correction relative à la pression et à la température (2). De là on déduit la teneur en azote, d'après le calcul suivant :

Nous avons reconnu que, dans ces conditions, 1 équivalent d'acide azotique fournit 1 équivalent de bioxyde d'azote, comme cela a lieu pour les nitrates

$$(6\,FeCl + 3\,HCl + AzO^5 = 3\,Fe^2Cl^3 + AzO^2 + 3\,HO)$$

soit : pour 54 grammes AzO^5, 30 grammes AzO^2 ou $22^l.321^{cc}$ (à 0 degré et à 760 millimètres), correspondant à 14 grammes d'azote (3) :

Lorsqu'on opère sur des composés liquides tels que la nitroglycérine ou le nytroglycol, l'entraînement d'une partie du produit pendant l'ébullition, oblige à modifier la méthode que nous venons de décrire.

On commence par préparer les solutions suivantes :

1° Soit sulfate de fer ammoniacal pur et sec 200 grammes, acide chlorhydrique pur 100 centimètres cubes, plus eau, volume total = 1 litre (correspondant à fer $28^{gr}.55$).

2° Chlorure d'étain cristallisé 20 grammes, acide chlorhydrique pur 50 centimètres cubes, plus eau ; volume total = 1 litre.

Titrage. — Prendre 10 centimètres cubes de la solution de fer, ajouter 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur; porter à l'ébullition, et décolorer exactement par le chlorure d'étain. Faire un volume de 1,000 centimètres cubes et titrer par le permanganate de potasse, jusqu'à coloration rougeâtre (4).

Faire la même opération avec 50 centimètres cubes de la solution de fer et 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur. Porter à l'ébullition et décolorer par l'étain. Laisser refroidir la liqueur en présence d'un courant d'acide carbonique, ou en ajoutant à la surface du liquide une couche d'huile de pétrole, pour éviter l'oxydation du fer. Introduire environ 5 décigrammes de la substance dans le ballon (5), et chauffer au bain-marie, en élevant gra-

---

(1) On sait qu'un grand nombre de composés nitrés, et particulièrement les éthers nitriques des alcools polyatomiques (nitroglycol, nitroglycérine, nitroérythrite, nitromannite, nitrodulcite, nitroquercite, etc.) sont insolubles.

Dans le cas de corps solubles tels que les acides nitrocitrique, nitrotartrique, etc., placer dans le ballon le mélange d'acides et de sels de fer, chasser l'air par l'ébullition, et introduire par l'entonnoir la solution du corps nitré.

(2) $V' = V \times \frac{1}{1+\alpha t} \times \frac{P' - f}{P}$ (voir pour les calculs Pelouze et Fremy, t. VI, p. 942).

(3) Quantités calculées en poids d'acide azotique, correspondant à un volume déterminé de bioxyde d'azote (à 0 degré et à 760 millimètres) :

1 centimètre cube AzO^2	= $0^{gr}.002414$	AzO^5	6 centimètres cubes AzO^5	= $0^{gr}.014484$	AzO^5
2 — —	= $0^{gr}.004828$	—	7 — —	= $0^{gr}.016898$	—
3 — —	= $6^{gr}.007242$	—	8 — —	= $0^{gr}.019312$	—
4 — —	= $0^{gr}.009656$	—	9 — —	= $0^{gr}.021726$	—
5 — —	= $0^{gr}.012070$	—	10 — —	= $0^{gr}.02414$	—

(4) Permanganate de potasse, environ 30 grammes par litre.

(5) On peut sans inconvénient employer l'éther pour enlever les dernières traces du corps nitré, adhérentes au vase à l'aide duquel on a fait la pesée.

duellement la température; lorsque la matière est complétement décomposée, on porte à l'ébullition pour chasser le bioxyde d'azote formé, et on titre de nouveau par le permanganate (1).

D'après la formule que nous avons rappelée, 168 grammes de fer = 14 grammes d'azote; on déduit de là la quantité d'azote que contient le produit soumis à l'analyse. On peut aussi oxyder le fer au moyen du chlorate de potasse, chasser le chlore, et employer le chlorure d'étain (100 grammes par litre, plus 100 centimètres cubes d'HCl) au dosage du fer. Cette méthode appliquée à l'analyse de la nitroglycérine nous a fourni 18.3 pour 100 d'azote au lieu de 18.5 indiqués par la théorie.

COMPOSITION CHIMIQUE DU COTON-POUDRE

Suivant l'état d'agrégation de la cellulose et le temps d'immersion dans l'acide nitro-sulfurique, on obtient des composés nitrés qui renferment des proportions variables d'azote, ainsi que l'ont constaté divers auteurs. M. Abel a admis pour le coton-poudre comprimé, préparé suivant sa méthode, la formule $C^{12}H^7O^7$, $3\,AzO^5$, correspondant à la trinitrocellulose. Nos analyses ne s'accordent pas avec celles de ce savant : en effet, en employant du coton-poudre comprimé et sec, nous avons obtenu les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Oxygène.....	58.23	58.29
Carbone.....	26.18	26.23
Hydrogène.....	2.81	2.73
Azote.....	12.78 (2)	12.75
	100.00	100.00

Correspondant à la pentanitrocellulose de Pelouze, $C^{24}H^{15}O^{15}$, $5\,AzO^5$.

Nous avons reconnu que la même composition s'applique au coton azotique préparé par nous, ainsi qu'au collodion russe, que nous devons à l'obligeance de M. Carette, et qui présente des qualités exceptionnelles quant à la préparation du collodion photographique.

D'après nos essais, un papier pyroxile ne renfermait que deux équivalents d'acide azotique

$(C^{24}H^{18}O^{18}, 2\,AzO^5)$.

COLORATION DES VINS PAR LES MATIÈRES COLORANTES
DÉRIVÉES DE LA HOUILLE

Par M. Ch. Girard.

Dans un article *assez mal corrigé* publié par M. Bouchardat, dans le *Bulletin général de thérapeutique*, numéro du 15 octobre 1876, sur la question de la coloration des vins par la fuchsine, nous lisons la note suivante que nous allons reproduire.

« Il existe, dit M. Bouchardat, des moyens très-faciles à mettre en œuvre pour reconnaître la coloration artificielle des vins. Pour ce qui est de la coloration par la fuchsine, j'ai cru ne

(1) Application au dosage de la nitroglycérine : 100 grammes nitroglycérine = $71^{gr}.4\,AzO^5$ = 222.1 fer, ou $12^{gr}.85$ nitroglycérine, correspondant à $28^{gr}.55$ fer ou 1 litre de la solution de fer.

(2) On remarquera que le dosage de l'azote, par l'oxyde de cuivre, est soumis à certaines erreurs (Pelouze et Fremy, t. IV, p. 83) et que, dans le cas présent, une légère augmentation dans l'azote conduirait à la formule $(C^{12}H^7O^7\ 3\,AzO^5)$, si on néglige de déterminer les proportions des autres corps; en effet, $C^{12}H^7O^7$, $3\,AzO^5$ représente 14.14 pour 100 d'azote; différence 1.39.

Le coton séché au bain-marie renferme encore une certaine proportion d'eau qu'on doit enlever soit au moyen du vide, soit en élevant la température à 110 degrés en présence d'un courant d'air sec.

Pour l'analyse organique, on emploiera le chromate de plomb de préférence à l'oxyde de cuivre.

pouvoir mieux faire que de prier (1) M. Ch. Girard, qui connaît à fond toutes les questions se rapportant aux matières colorantes dérivées de la houille, de bien vouloir me rédiger la notice qui suit.

« Voici la note qui m'a été remise par M. Girard. »

Plusieurs procédés ont déjà été indiqués pour rechercher les matières tinctoriales servant à colorer les vins. Je ne rappellerai ici que les deux principaux, celui indiqué par M. Falières et ce même procédé modifié par M. E. Ritter, celui que je propose n'étant, du reste, qu'une modification de ces mêmes procédés.

« *Procédé de M. Falières* (2). — Dans un petit flacon de 30 grammes (3 centilitres), on introduit 5 à 6 grammes (un demi-centilitre environ) de vin suspect; on ajoute 8 à 10 gouttes d'ammoniaque (alcali volatil) et l'on remplit le flacon aux trois quarts d'éther ordinaire, on agite vivement et l'on abandonne le mélange au repos pendant trois ou quatre minutes.

« On décante dans un autre flacon une portion de cet éther, et on lui ajoute de l'acide acétique (vinaigre de bois, acide pyroligneux), à défaut de vinaigre blanc, jusqu'à odeur franchement vinaigrée (un excès vaut toujours mieux). Si le vin contient de la fuchsine ou du violet d'aniline, l'éther se colore en rose ou en violet, et au bout de quelques instants l'acide acétique ou le vinaigre se rassemble au fond du flacon sous la forme d'une perle vivement colorée.

« Rien de semblable ne se produit si le vin ne contient pas de couleurs d'aniline; l'éther reste incolore, de même que l'acide acétique ou le vinaigre. »

Il faut aussi savoir que (3), « d'après Fauré, il existe dans le vin une matière colorante « jaune soluble dans l'éther, qu'elle colore à peine, mais qui, peu à peu, à la lumière et à « l'air, devient rosée, rouge ou enfin violette. La recherche de la fuchsine par le procédé ci- « dessus doit donc être faite assez rapidement. On doit ajouter, enfin, que souvent la couleur « rose de la fuchsine apparaît même avant l'entière évaporation de l'éther. »

« *Procédé de M. Falières modifié par M. Ritter* (4). — J'emploie depuis cinq mois le procédé suivant, qui est plus long, mais qui donne une certitude complète, et a de plus l'avantage de fournir en même temps une pièce à conviction.

« Des expériences préliminaires m'ont démontré qu'il y avait avantage à éliminer l'alcool; la fixation de la fuchsine se fait mieux. J'opère toujours sur 200 centimètres cubes de vin, que j'évapore à moitié (on peut se servir du résidu laissé dans l'alambic de Salleron quand on a peu de vin à sa disposition); le liquide refroidi est introduit dans un entonnoir à robinet, fermé à l'émeri à la partie supérieure. On ajoute 10 centimètres cubes d'ammoniaque et l'on agite vivement, puis on introduit de l'éther par petites portions en remuant après chaque addition; on arrête dès que la couche éthérée se sépare nettement; certains vins, surtout quand on emploie trop d'ammoniaque, donnent naissance à une gelée qui se sépare difficilement; il suffit, pour la faire tomber, d'ajouter une nouvelle quantité d'éther à la surface sans remuer. On décante la couche sous-jacente avec soin, on lave la couche éthérée à deux reprises avec de l'eau, on décante l'eau et on introduit finalement l'éther dans un vase de Bohême ou dans une fiole communiquant avec un réfrigérant de Liebig, ce qui permet de recueillir l'éther.

« On ajoute de la laine à broder blanche.

« L'évaporation au bain-marie doit se faire rapidement pour que la matière colorante se fixe sur les parties extérieures de la laine. Lorsque l'éther est vaporisé en majeure partie, on voit la laine se teindre en rouge ou rose plus ou moins foncé, suivant la proportion de fuchsine contenue dans le vin.

---

(1) Nous avions adressé la même prière à M. Girard, mais M. Bouchardat nous avait prévenu, paraît-il? ce qui expliquera le retard que cette Note a éprouvé à paraître dans notre journal. Dr Q.

(2) *Journal d'agriculture pratique*, n° 30, 27 juillet 1876.

(3) Gautier, *Bulletin de la Société chimique*, t. XXV, p. 5 et sa brochure chez J.-B. Baillière, p. 40.

(4) E. Ritter, *Des vins colorés par la fuchsine*. Berger-Levrault et Comp., éditeurs.

« Quelques détails ne sont pas à négliger; la laine à broder ne doit pas être trop épaisse; il ne faut pas en prendre une longueur plus grande que 5 centimètres; ces détails ont leur importance lorsqu'il s'agit de retrouver des traces de fuchsine, ou que l'on n'a que peu de vin à consacrer aux recherches. On comprend en effet que la matière colorante répartie sur une surface trop large, ou à l'intérieur des divers brins de fil, ne puisse donner naissance qu'à une nuance rose très-difficile à voir.

« On doit encore éviter avec beaucoup de soin d'évaporer un éther qui ne serait pas débarrassé complétement du liquide sous-jacent; il vaut mieux attendre quelques minutes pour que les globules de liquide en suspension fixés dans l'éther aient le temps de se précipiter. Voici ce qui peut arriver dans le cas contraire : le liquide vineux teint la laine en jaune, et une coloration rosée faible peut être masquée; le cas s'est présenté plusieurs fois à ma connaissance.

« Un autre point que l'on ne doit pas négliger, c'est de n'employer que de l'éther pur (je ne dis pas absolu). Un négociant de cette ville, qui examinait un vin qu'il savait fuchsiné, obtint une laine colorée en rouille, parce qu'il s'était servi d'éther de qualité inférieure. Il fit changer l'éther et obtint la réaction voulue.

« Tous ces détails ont leur importance, car chaque négociant devrait examiner lui-même les produits qu'il achète, et il arrive quelquefois que le marchand a pris livraison d'une marchandise frelatée. »

Ces procédés donnent d'excellents résultats lorsque les vins ont été colorés avec des sels de rosaniline presque purs. Il n'en est pas de même lorsqu'on a affaire à un mélange provenant des résidus de la fabrication de la rosaniline, résidus renfermant de la mauvaniline et de la chrysotoluidine, et connus dans le commerce sous le nom de *grenat*. On emploie également la safranine, le brun d'aniline, etc. La base de la safranine est presque complétement insoluble dans l'éther ordinaire; cette propriété est du reste partagée par la plupart des autres matières colorantes dérivées de l'aniline : c'est pourquoi les auteurs des divers procédés recommandent de chauffer les vins suspects en présence d'un excès d'ammoniaque, leurs bases étant légèrement solubles dans un excès d'alcali.

J'ai obtenu des résultats beaucoup plus nets en employant l'éther acétique à la place d'éther ordinaire, les bases de la plupart des matières colorantes provenant de l'aniline se dissolvant plus facilement et en plus grande quantité dans l'éther acétique que dans l'éther ordinaire. L'emploi de l'éther acétique présente en outre moins de dangers, il s'enflamme moins facilement, il permet enfin de supprimer, dans presque tous les cas, la saturation par l'acide acétique, etc.

L'alcool amylique pur, que l'on trouve actuellement avec facilité dans le commerce, peut être employé avantageusement dans les essais préliminaires et rapides pour rechercher les matières colorantes dérivées de la houille; son emploi dans des recherches définitives présente plus de difficultés que de l'éther acétique. Son point d'ébullition étant relativement assez élevé, il est difficile d'obtenir une bonne teinture et de garder vers soi un échantillon de tissu teint; il faut ajouter de l'eau et faire bouillir un certain temps pour entraîner l'alcool amylique, enfin teindre en évaporant l'eau presque à sec. On devra donc se contenter de la coloration que prend l'alcool amylique avec les matières colorantes de la houille.

Le procédé qui m'a donné les résultats les plus constants consiste à prendre 150 centimètres cubes de vin suspect et à les saturer par un léger excès d'eau de baryte, ou avec une solution aqueuse de potasse ou de soude, de manière à rendre la liqueur complétement alcaline. La nuance du précipité obtenu avec de l'eau de baryte peut, jusqu'à un certain point, fournir un indice sur les matières colorantes autres que l'aniline employées à colorer les vins, campêche, cochenille, etc. (voir le travail de M. Gautier) (1); puis j'ajoute 25 à 30 centimètres cubes d'éther acétique ou d'alcool amylique, j'agite et laisse reposer; je décante l'éther, ou l'alcool amylique filtré, et j'évapore rapidement en présence d'un fil de laine ou d'un mouchet de soie composé de quelques fils de soie (trois ou quatre au plus).

La liqueur éthérée ou l'alcool amylique prend le plus souvent une coloration plus ou moins

(1) Gautier, *Bulletin de la Société chimique*, t. XXV, p. 435, et sa brochure pages 19 et 20.

rosée, surtout si l'on n'a pas ajouté au vin un trop grand excès d'alcali. Cette coloration, très-sensible surtout avec l'alcool amylique, s'aperçoit très-aisément en regardant la surface de séparation du vin et du liquide ajouté sous une faible incidence.

Le passage de la solution éthérée à travers un papier à filtre a pour but d'enlever toutes traces de liqueur-mère aqueuse qui pourrait masquer ou modifier la teinte déposée sur le tissu.

Lorsqu'on a obtenu sur la laine ou sur la soie une coloration rouge, il suffit, pour distinguer si cette teinte est fournie par la rosaniline ou la safranine, de verser dessus quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. La rosaniline se décolore et donne une nuance feuille-morte, l'eau en excès ramène la couleur primitive. La safranine passe, dans les mêmes conditions, au violet, au bleu foncé, et enfin au vert clair. En ajoutant peu à peu de l'eau, les mêmes phénomènes de coloration se reproduisent en sens inverse, bien entendu; enfin, une plus grande quantité d'eau régénère la couleur primitive.

La safranine et quelques autres matières colorantes dérivées du goudron ayant peu d'affinité pour la laine, il est bon de faire les essais de teinture : 1° avec la laine; 2° avec la soie.

Les violets solubles à l'eau donnent, par le même réactif, une coloration bleu verdâtre, puis jaune; l'eau en excès donne une solution violette.

La mauvaniline fournit, avec l'acide chlorhydrique, une nuance d'abord bleu-indigo, puis jaune, plus feuille-morte que celle produite avec la rosaniline; l'eau en excès fait virer la solution au violet rouge.

La chrysotoluidine ne se décolore que très-peu par l'acide chlorhydrique; pour la caractériser, il suffit de faire bouillir la solution ou le tissu teint avec un peu de tuthie ou poudre de zinc; les bases donnent des leucodérivés incolores, tandis que celui produit par la chrysotoluidine reparaît au contact de l'air.

Le brun d'aniline (brun de phénylène-diamine) se fixe directement sur le tissu avec une couleur jaune-rouge; au contact de l'air, ou avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique étendu, la nuance vire au brun, rouge foncé. La solution acétique un peu concentrée teint également en brun rouge; en solution étendue, la nuance qui se fixe est brun jaune.

Enfin ajoutons, en terminant, que pour distinguer la rosaniline et autres similaires d'avec la cochenille, il suffira de verser quelques gouttes d'hydrosulfite de soude; les sels de rosaniline sont entièrement décolorés, tandis que la teinte rose de la cochenille n'est détruite que très-lentement.

« *Conclusions de M. Bouchardat.* — Après l'exposé si net que vient de faire M. Girard des procédés qu'on peut mettre en œuvre pour reconnaître les vins colorés avec la fuchsine, il ne nous reste plus qu'à formuler les conclusions de ce travail :

1° Les vins colorés avec la fuchsine diffèrent des vins naturels par leurs propriétés physiologiques et hygiéniques;

2° L'usage continu des vins colorés par le fuchsine (1) peut altérer la santé;

3° Un procédé très-simple, à la portée de tous, pour *indiquer* la coloration des vins par la fuchsine, est celui décrit dans la note de M. Girard, consistant dans l'emploi de l'eau de baryte et de l'alcool amylique;

4° Pour arriver à la certitude (condition indispensable pour une expertise), il faut obtenir des échantillons de laine et de soie présentant exactement la coloration due à la fuchsine ou aux autres matières colorantes congénères;

5° Le moyen le plus efficace pour réprimer et prévenir la sophistication des vins serait l'intervention journalière, près du service de la dégustation, d'un chimiste expérimenté. »

---

(1) Mais est-ce bien de la fuchsine commerciale que les fraudeurs emploient? Cela est fort douteux; le plus habituellement ils mettent en œuvre les résidus de la fabrication de la fuchsine, qui renferment diverses matières colorantes et qui, surtout, peuvent contenir des proportions beaucoup plus élevées d'acide arsénique. La quantité de ce toxique sera encore assez faible pour ne pas causer des empoisonnements immédiats; mais peut-on répondre que la continuité de l'usage de ce poison ne sera pas funeste à certaines individualités? (Bouchardat et Girard, page 290 de leur Mémoire.)

COMMUNICATIONS DU LABORATOIRE PATHOLOGIQUE DU Dr THUDICUM

SUR L'ACIDE GLYCÉRO-PHOSPHORIQUE ET SES SELS

Préparés au moyen des corps phosphorés qui entrent dans la composition du cerveau.

Par MM. J.-L.-W. THUDICUM et C.-T. KINGZETT.

I. — Pelouze est le premier qui ait préparé synthétiquement l'acide glycéro-phosphorique. A cet effet, il chauffait ces corps ensemble à une température un peu élevée. C'est après la préparation synthétique de cet acide, réalisée par Pelouze, que Gobley obtint le même produit en décomposant la lécithine des œufs ($C^{42}H^{84}NPhO^{9}$) par les acides. Plus tard, Lehmann observa la présence de l'acide glycéro-phosphorique dans la substance du cerveau malade, et, pendant quelques années, la lécithine dont il vient d'être question fut regardée, par induction plutôt que par observation, comme la source de cette substance dans le cerveau, tandis que l'on n'accordait aucune attention à certains principes bien définis qui sont contenus dans la matière cérébrale et qui contribuent à la formation de l'acide glycéro-phosphorique.

Tout récemment, l'un de nous a découvert dans la matière cérébrale le corps nommé *képhaline* ($C^{42}H^{79}NPhO^{13}$) ; quelques détails sur les produits de la décomposition de la képhaline ont été publiés depuis cette époque par l'auteur de la découverte (1).

Quand on fait bouillir la képhaline pendant quelques heures avec de l'eau de baryte, il se forme des sels insolubles de certains nouveaux acides gras et une solution contenant une ou deux bases nitrogénées et du glycéro-phosphate de baryte. C'est l'acide obtenu de cette manière que nous avons spécialement en vue dans ce Mémoire.

II. — Le glycéro-phosphate de plomb peut être préparé au moyen de la solution de glycéro-phosphate de baryte qui vient d'être décrite. On y détermine un précipité, en y versant un sel soluble de plomb, tel, par exemple, que le chlorure ou l'acétate. Pour retirer entièrement, par ce procédé, tout l'acide glycéro-phosphorique de la solution, il est nécessaire de concentrer et de neutraliser cette dernière de temps en temps, parce que le glycéro-phosphate de plomb est légèrement soluble.

Le glycéro-phosphate de plomb, préparé synthétiquement, est grenu et blanc. Il reste dans cet état après dessiccation, tandis que le sel obtenu au moyen de la képhaline se dessèche en une masse dure, cassante, légèrement colorée, même quand il est chimiquement pur.

Le glycéro-phosphate calciné laisse un résidu de pyro-phosphate de plomb, ce qui offre un moyen facile de vérifier la pureté de la préparation. Ainsi, avec un spécimen du sel préparé, par le procédé qui a été décrit, au moyen de la képhaline, on a trouvé que $0^{gr}.911$ laissaient un résidu de $0^{gr}.744$ de $Pb^2Ph^2O^7$, tandis que la théorie exige $0^{gr}.7104$.

III. — Le glycéro-phosphate de calcium (sel normal) peut être préparé au moyen du sel de plomb. On décompose ce dernier par l'acide hydrosulfurique et on neutralise la liqueur filtrée par le carbonate de calcium.

Ce sel est peu soluble dans l'eau à chaud. Une solution aqueuse concentrée à chaud le laisse ensuite déposer.

Une certaine quantité du sel de plomb, sur lequel nous avons donné plus haut quelques renseignements analytiques, fut transformée en sel calcique, et la solution portée au voisinage du point d'ébullition. Il se forma un dépôt blanc de glycéro-phosphate de calcium. Ce produit, bien lavé et desséché, fut analysé. $0^{gr}.3400$, après une forte ignition opérée avec

(1) Voir le *Repertory Medical of Privy Council*, nouvelle série, n° 3.

l'aide de l'acide nitrique, ont laissé un résidu de 0gr.207, égal à 60.8 pour 100 de $Ca^2Ph^2O^7$, Le glycéro-phosphate pur de chaux laisserait 60.5 pour 100 de pyro-phosphate.

Un autre échantillon du sel de calcium, préparé par le procédé que j'ai décrit, a donné à l'analyse les résultats que je figure ci-dessous :

C	=	13.243 pour 100	=	2.3	atomes, en prenant Ga = 1
H	=	3.421 —	=	7.1	
Ca	=	19.149 —	=	1.0	
Ph	=	14.841 —	=	1.0	
O	=	49.346 —	=	6.4	

Il y a, dans cette analyse, un léger défaut de carbone, mais il n'est pas douteux que la formule de ce sel ne soit $C^3H^7CaPhO^6$. Une troisième préparation a donné à l'analyse les résultats suivants qui confirment cette composition :

C	=	16.30 pour 100	=	2.9	atomes.
H	=	3.47 —	=	7.3	
Ca	=	18.96 —	=	1.0	
Ph	=	14.69 —	=	1.0	
O	=	46.58 —	=	6.1	

IV. *Glycéro-phosphate acide de calcium.* — Lorsqu'on chauffe une solution du sel de calcium, neutre au papier réactif, cette solution prend une réaction acide, en même temps que le sel normal se sépare; si maintenant on précipite la liqueur-mère par l'alcool, il se produit, non le sel normal, mais le sel acide. Une portion précipitée de cette manière par l'alcool était blanche et grenue. Elle a été desséchée à 100° centigrades.

0gr.827 soumis à l'ignition ont laissé 0gr.478 de résidu = 57.80 pour 100. Le sel normal aurait donné, comme nous l'avons vu, 60.5 pour 100 de résidu. Par cette observation, nous avons été conduit à la théorie d'un sel acide de cette structure $C^3H^7CaPhO^6$, $C^3H^9PhO^6$, ce qui donne pour formule brute $C^6H^{16}CaPh^2O^{12}$. Il était probable que, par ignition, ce sel ne perdant que $C^6H^{14}O^5$, laisserait un résidu de pyro phosphate acide demi-saturé $H^2CaPh^2O^7$.

Dans cette théorie, le résidu se serait élevé à 56.54 pour 100; il montait à 57.80 pour 100.

L'idée de l'existence d'un sel de calcium acide est basée sur l'existence connue d'un sel correspondant de l'acide glycéro-sulfurique. L'acide glycéro-sulfurique est $C^3H^5(HSO^2)O^3$ et forme un sel acide $C^3H^5CaSO^5$, $C^3H^6SO^5$.

V. — Le glycéro-phosphate de baryum, préparé à l'aide de l'acide obtenu synthétiquement et du carbonate de baryte, était blanc. Quant à son insolubilité, et par conséquent à sa précipitation du sein d'une solution aqueuse et chaude, il se comportait comme le sel de calcium analogue. Mais cette propriété que présentait le sel, la précipitation sous l'influence de l'ébullition, nous a paru n'être que transitoire, car lorsqu'une solution, après un repos de seize heures depuis la précipitation, fut portée de nouveau à l'ébullition, il ne se forma pas de précipité, et l'ammoniaque en produisit dans la solution un volumineux, indiquant apparemment que le sel avait atteint un certain degré de décomposition.

Nous avons préparé une petite quantité de ce sel en précipitant par l'alcool la solution résultant de la décomposition de la képhaline par la baryte. Le précipité a été redissous dans l'eau, puis la solution a été reprécipitée par l'alcool, et ainsi de suite, à plusieurs reprises; enfin, on l'a dissous dans l'eau et concentré par évaporation au bain-marie; il se forma un dépôt de couleur grisâtre. Ce dépôt fut isolé, desséché par pression entre des feuilles de papier, et au-dessus de H^2SO^4, dans le vide, et finalement à 100° centigrades. A 100 degrés il n'était pas modifié; il fut alors analysé.

C	=	11.46 pour 100	=	2.9	atomes, conduisant à une formule de $C^3H^7BaPhO^6$
H	=	2.44 —	=	7.4	
Ba	=	45.15 —	=	1.0	
Ph	=	10.21 —	=	1.0	
O	=	30.74 —	=	5.8	

Un autre spécimen de glycéro-phosphate de baryte a été preparé à très-peu de chose près

de la même manière, mais avec cette différence : tandis que celui dont nous venons de donner l'analyse avait été séparé de l'eau par l'ébullition, celui qui nous reste à décrire a été précipité d'une dissolution aqueuse par l'alcool, et il a été aussi lavé avec ce liquide. Le précipité isolé se contracta, prit un aspect corné, transparent et finit par fondre en un liquide épais. Il se dessécha fortement en une masse cassante. Il donna à l'analyse :

C	=	12.611	pour 100, conduisant à la formule $C^3H^7BaPhO^6, H^2O$.
H	=	2.933	
Ba	=	40.950	
Ph	=	9.266	
O	=	34.240	

Ces observations nous ont conduit à soupçonner que le sel de baryte précipité par l'alcool était un véritable alcoolat. La justesse de cette hypothèse a été prouvée par les expériences qui nous restent à décrire.

VI. *Glycéro phosphate de baryte alcoolo-hydraté.* — Une certaine quantité de glycéro-phosphate de baryte préparée au moyen de la képhaline et de la baryte a été précipitée par l'alcool et le précipité lavé avec le même liquide ; ensuite le précipité a été exposé à l'air. Après avoir perdu l'alcool, il est devenu brun et un peu cassant aux angles et il a commencé à fondre. A cette période, il a été redissous dans une quantité d'eau froide aussi petite que possible (il y est très-soluble), et la solution a été reprécipitée par l'alcool absolu. Le précipité ainsi préparé a été isolé, il a été mis à égoutter et une portion a été examinée comme il suit :

Après avoir été complétement desséchée, une petite quantité a été pressée dans un étau entre des feuilles de papier buvard, jusqu'à ce qu'elle devînt pulvérulente. Elle a été alors chauffée dans un bain d'air à 110° centigrades jusqu'à ce qu'elle fût à peu près sèche. De cette manière 0^{gr}.7354 ont perdu 0^{gr}.2376 et se sont réduits à 0^{gr}.4978, ce qui correspondait à une perte de 32.30 pour 100. Le résidu de cette opération, après combustion, a laissé lui-même un résidu pesant 0^{gr}.3064, égal à 61.5 pour 100.

Le glycéro-phosphate normal de baryte pur a laissé par ignition 72.96 pour 100 de résidu, tandis que le sel hypothétique de la formule :

$$C^3H^7BaPhO^6, C^3H^9PhO^6$$

laisserait probablement dans ces conditions 65.3 pour 100 de $H^2BaP^2O^7$.

Un sel ayant pour formule $\left.\begin{matrix} C^3H^7BaPO^6 \\ C^3H^9 \quad PO^6 \end{matrix}\right\} H^2O$, laisserait par ignition 62.9 pour 100 de $H^2BaP^2O^7$. Après cette expérience préliminaire, tout le précipité obtenu par l'alcool et pesant 71 grammes a été desséché par pression entre des feuilles de papier jusqu'à ce qu'il fût complétement pulvérulent, puis versé dans 200 centimètres cubes d'eau où il resta d'abord comme de la glu. Au bout de quarante-huit heures, il ne s'était pas encore entièrement dissous.

Cependant une nouvelle addition de 100 centimètres cubes d'eau donna une solution d'un brun rougeâtre parfait, qui fut encore soumise à la distillation, et l'alcool contenu dans les premiers 150 centimètres cubes distillés fut déterminé. Il fut ainsi prouvé que dans les 71 grammes de ce glycéro phosphate, si sec qu'il pouvait être pulvérisé, il y avait 14^{gr}.84 d'alcool absolu, ou 20.9 pour 100.

Nous nous abstenons de donner aucune formule pour ce phosphate glycéro-barytique alcoolo-hydraté. Les résultats analytiques généraux nous donnent :

Alcool éthylique absolu	20.9	
Eau	11.4	
Total des matières volatiles à 100 degrés	32.3	
		32.3
Résidu du phosphate barytique (forme indéterminée)	41.6	
Partie volatile à la chaleur rouge	26.1	
Glycéro-phosphate de Ba total	67.7	
		67.7
		100.0

Il y a probablement au moins trois molécules d'alcool et six molécules d'eau combinées avec une molécule de glycéro-phosphate acide dans ce composé.

Le résidu dont l'alcool avait été distillé a été concentré par évaporation au bain-marie. Il a déposé une matière grise grenue, que l'analyse a fait reconnaître pour du glycéro-phosphate normal de baryum, $C^3H^7BaPhO^6$.

La liqueur-mère obtenue après la séparation du sel normal de baryte auquel il vient d'être fait allusion, a été reprécipitée par l'alcool absolu. Le précipité a été desséché par pression entre des feuilles de papier jusqu'à ce qu'il fût pulvérulent. Il pesait encore 63 grammes; il a été dissous dans 300 centimètres cubes d'eau et la solution a été distillée jusqu'à moitié. Après dosage de l'alcool, on a trouvé que le sel avait contenu 15.5 pour 100 d'alcool absolu.

En dernier lieu, la solution, résidu de glycéro-phosphate de baryum, a été transformée en sel de plomb, et le sel de plomb en sel de calcium. La portion du sel de calcium qui s'est déposée d'une solution bouillante a été trouvée normale. De la liqueur-mère qui était acide, l'alcool a précipité un sel qui a paru être le sel acide de calcium. Telle a été la conclusion tirée de l'analyse du résidu laissé par la combustion d'une partie de ce sel.

VII. — Les sels de l'acide cryptophanique (de l'urine) et de l'acide créatylique (de la viande) présentent des caractères qui rappellent ceux attribués au glycéro-phosphate de baryum. Ainsi, le sel de cuivre de l'acide cryptophanique, précipité par l'alcool, se comporte comme le glycéro-phosphate de baryum déjà décrit; distillé avec de l'eau, il dégage de l'alcool.

On connaît les alcoolats suivants :

$$ZnCl^2, 2C^2H^6O;\ CaCl^2, 4C^2H^6O;\ Mg(NO^3)^2, 6C^2H^6O;\ \text{etc.}$$

Le glycéro-phosphate de baryum, non-seulement paraît être le seul composé organique qui soit connu pour former des alcoolats, mais il est unique à ce point de vue qu'il est en même temps un alcoolat et un hydrate.

Les différences observées dans les proportions relatives d'alcool et d'eau peuvent être causées par les différentes proportions de ces corps, qui sont présentes au moment de la précipitation. S'il peut se produire plusieurs alcoolo-hydrates, la méthode de préparation usitée rend inévitable la production d'un mélange de ces corps. Mais même s'il n'en était pas ainsi, et s'il n'y avait qu'un type d'alcoolo-hydrate, les différentes quantités d'alcool dans les différentes précipitations nous forceraient à admettre que l'alcool et l'eau peuvent se substituer l'un à l'autre en proportions indéfinies, comme font des composés isomorphes dans des cristaux mixtes.

VIII. — Il faut remarquer que, pendant les analyses élémentaires des sels de l'acide glycéro-phosphorique, on éprouve quelque difficulté à brûler la totalité du carbone : par conséquent, les résultats obtenus sont généralement trop faibles pour cet élément. Lorsque l'on chauffe ensemble de la glycérine et de l'acide phosphorique, même pendant un laps de temps considérable, il n'y a qu'une petite portion de ces deux corps qui soit transformée en acide glycéro-phosphorique; il se peut que l'acide soit constamment formé et redécomposé. Cette idée repose sur le caractère instable de l'acide et de ses sels solubles.

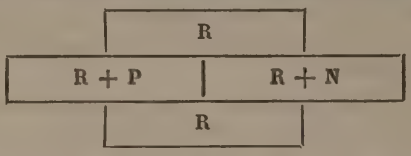
Le sel insoluble de plomb est très-stable; vient ensuite le sel de calcium, puis le sel de baryum.

D'autres sels, tels que ceux d'argent et de cuivre, paraissent se décomposer à tout moment de leur production, de telle sorte que, bien que volumineux au début, ils se réduisent à presque rien pendant qu'on essaie de les purifier.

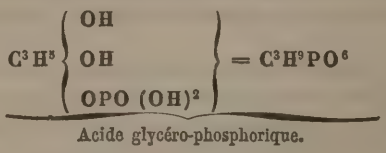
Pendant toutes ces transformations ou concentrations de solutions, des quantités considérables de l'acide sont décomposées, pendant qu'il se forme les phosphates et les glycérines correspondants.

IX. — Nous connaissons maintenant dans le cerveau trois classes de corps phosphorés qui contiennent l'acide glycéro-phosphorique comme noyau. Ce sont les képhalines, les myélines et les lécithines. Dans les recherches auxquelles nous avons déjà fait allusion, l'un de nous deux a donné un diagramme de la constitution de ces corps pour montrer qu'ils contiennent

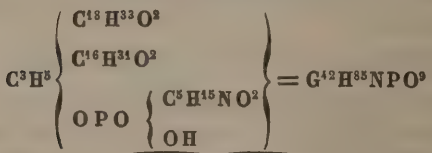
chacun quatre classes de radicaux qui donnent lieu à quatre différents pôles de puissance de combinaison : le pôle acide, le pôle alcaloïdal et deux pôles de substitution.



Le pôle acide faiblement développé comme il l'est, paraît être le résultat de la survivance de l'un des hydroxyles des radicaux de l'acide phosphorique, dans les radicaux de glycéro-phosphoryle plus développés. Les radicaux des acides gras paraissent occuper les places des deux hydroxyles de la glycérine laissées inoccupées par le phosphoryle; de telle sorte qu'il ne reste qu'une dynamicité à laquelle le noyau nitrogénisé (névrine ou oxynévrine ou choline) puisse être rattaché, et c'est le second hydroxyle de phosphoryle.

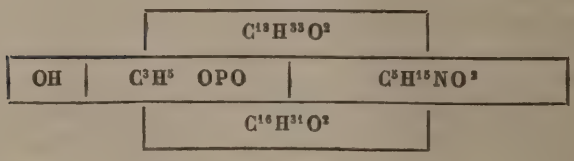


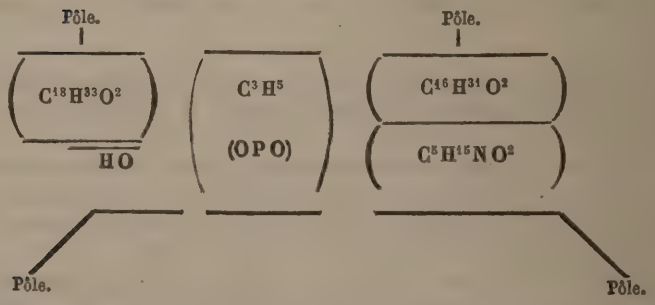
Acide glycéro-phosphorique.



Lécithine.

ou mieux encore :





Ces formules expliquent cette circonstance que les premiers observateurs de la lécithine (Cobly et Diaconow) la prenaient pour un corps analogue à un sel.

DE QUELQUES RÉACTIONS DE LA BILIVERDINE

Par M. J.-L.-W. Thudicum.

Dans les expériences suivantes, on s'est servi d'une quantité de biliverdine qui avait été préparée avec de la biliverdine par le procédé de Heintz, et qui avait donné à l'analyse la formule $C^8H^9NO^3$.

I. *Biliverdine monobrômée.* — Une quantité de biliverdine finement pulvérisée qui, étant parfaitement sèche, à la température de 100 degrés, pesait 0gr.8064, fut traitée dans un appareil dessiccateur de Liebig par de la vapeur de brôme sèche, mélangée d'air sec. Elle absorba le brôme et devint parfaitement noire. Lorsque l'action du brôme eut été continuée pendant plusieurs heures, de telle sorte qu'elle fût complète, et ce à la température ordinaire, l'excès de brôme fut déplacé par de l'air sec. Le produit pesait encore 2gr.3684 ou à peu près trois fois le poids de la biliverdine primitive. L'appareil fut chauffé à 100 degrés et l'on fit passer de l'air sec sur le produit pendant quelques heures. Il se dégagea un peu de brôme et beaucoup d'acide bromhydrique. Après le passage de plus de deux cents litres d'air (mesurés par le déplacement de l'eau dans l'aspirateur), le poids de l'appareil devint invariable et il ne perdit plus de traces de HBr. Il pesait encore 1gr22236. L'équation

$$C^8H^9NO^3 + Br^2 = HBr + C^8H^8BrNO^2$$

exige que 151 parties de biliverdine deviennent 230 parties de produit brômé de substitution. Par conséquent 0gr.8064 de biliverdine devraient avoir fourni 1gr.2282 par une augmentation de poids due à 0gr.4218 de brôme. Cette hypothèse est donc satisfaite très-approximativement par l'expérience.

Le nouveau produit est une poudre parfaitement noire, insoluble dans l'éther, très-peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'acide sulfurique d'où elle est précipitée, lorsqu'on étend cet acide avec de l'eau ; la solution a une faible teinte pourprée ; il est soluble dans la soude caustique et il en est précipité en flocons bruns par l'acide acétique. D'après l'aspect de cette réaction, il est probable que la substance en question ne peut être dissoute sans altération dans l'acide sulfurique ou dans la soude.

Analyse. — *a.* 0gr.0282 brûlés avec de l'oxyde de cuivre, dans le vide, ont donné un mélange de gaz qui, après les corrections nécessaires, s'élevait à 23cc.78. De ce nombre 22 centimètres cubes étaient CO^2 et 1cc.38 était N. Ces nombres correspondent à 42.58 pour 100 de C et à 6.12 pour 100 de N. Le rapport $\frac{C}{N}$ est par conséquent $= \frac{8.1}{1.0}$.

b. 0gr.1920 brûlés dans un tube de verre avec de la soude et du nitre, etc., ont donné 0gr1613 de AgBr, correspondant à 35.72 pour 100 de brôme.

c. Une combustion avec du chromate de plomb dans un tube très-long a donné des quantités qui prouvaient que le quotient du carbone par son poids atomique était à celui de l'hydrogène comme 3.22 est à 3.179, ou un atome, à très-peu de chose près $\frac{8}{8}$. Ces analyses par conséquent confirment la présomption qui peut découler de la genèse synthétique du produit, c'est-à-dire qu'il a pour formule $C^8H^8BrNO^2$. La théorie exige :

C	41.73	pour 100
H	3.47	—
Br	34.73	—
N	6.08	—

Il reste pour O 13.99 pour 100.

Cette réaction confirme donc la formule $C^8H^9NO^3$, que j'ai attribuée à la biliverdine, en conséquence de mes recherches publiées dans le dixième *Report of the medical officer of the Privy Council*, 1867, p. 240 à 251 ainsi que dans le *Journal für praktische Chemie*, t. CIV, (1868), p. 4 et suivantes, et dans les *Proceedings of the Royal Society*, t. XVI, p. 217. La réaction par laquelle la bilirubine est transformée en biliverdine se trouve aussi confirmée incidemment. Ces résultats jettent aussi une lumière nouvelle sur la réaction :

$$C^9H^9NO^2 + O^2 = C^8H^9NO^3 + CO^2.$$

Traitée par de la vapeur de brôme sèche, la biliverdine (comme je l'ai montré dans un mémoire publié dans le *Chem. Soc. J.*, mai 1875, p. 389), perd deux atômes d'hydrogène qui sont remplacés par deux atomes de brôme.

$$C^9H^9NO^3 + Br^4 = 2\,HBr + C^9H^7Br^2NO^3.$$

J'ai confirmé cette réaction par plusieurs préparations nouvelles et par leurs analyses élémentaires. (Voir ma « *Open letter to the Imperial Academy at Vienna,* » etc., dans les *Chemical News*, 15 et 22 avril 1876). Par conséquent il est évident que la bilirubine, en se transformant en biliverdine, non-seulement perd un atome de carbone, mais qu'elle subit un changement relativement à la manière dont cet atome de carbone est fixé, de telle sorte que cet atome d'hydrogène, bien que capable d'être remplacé dans la bilirubine, n'est plus remplaçable par le brôme dans la biliverdine.

II. *Hydrobiliverdine.* — On a dissous de la biliverdine dans de la soude caustique et dans de l'eau, et l'on a ajouté un peu d'amalgame de sodium. Dès le troisième jour, la solution, d'abord verdâtre, était rouge brunâtre. L'acide chlorhydrique donna alors un dépôt brun qui fut rassemblé sur un filtre et édulcoré avec de l'eau. La liqueur filtrée avait une coloration rougeâtre et paraissait contenir un produit accessoire, soluble dans HCl^2 étendu. Le précipité fut traité par l'alcool et dissous en grande partie, mais une certaine quantité resta insoluble dans l'alcool même bouillant et finit par former une poudre noire. La solution alcoolique contenait cependant la masse principale du nouveau produit.

Phénomènes spectraux présentés par la solution alcoolique d'hydrobiliverdine. — La solution brune sombre concentrée, éclairée par la lumière de Drummond, ne transmettait que du rouge. Plus diluée, elle laissait passer tous les rayons rouges, tous les rayons jaunes et quelques rayons verts; le vert est ombré. Encore plus diluée, elle laisse apparaître une faible bande d'absorption séparée, à la jonction du vert et du bleu. Cette bande d'absorption recouvre la ligne F et la dépasse également à droite et à gauche. Ce spectre par conséquent n'est pas identique avec celui de l'hydrobiliverdine, dans lequel la bande d'absorption remplit l'espace entre les lignes E et F, les dépassant toutes deux, et présente une intensité qui manque de symétrie, le maximum se trouvant environ un tiers plus près de E que de F (1). Cette expérience nous conduit à supposer que l'hydrobiliverdine et l'hydrobilirubine, bien que similaires par leur aspect et par quelques propriétés, ne sont pas, comme on l'a avancé, identiques.

La solution alcoolique d'hydrobiliverdine est précipitée par l'eau. Une solution ammoniacale de chlorure de zinc ajoutée à l'eau redissout le précipité. La solution nouvelle présente une fluorescence d'un brun verdâtre faible, à la lumière solaire seulement; la fluorescence paraît être homochromatique.

(La suite des communications à la prochaine livraison.)

DE L'ACTION DE L'ALCOOL SUR LE CERVEAU

Mémoire de M. Charles-T. Kingzett.

Lu devant l'Association britannique, à la réunion de Glasgow (section D).

La question de l'action de l'alcool sur le cerveau a longtemps occupé l'attention des physiologistes, mais les recherches qui ont été faites à diverses époques par différents travailleurs n'ont conduit à aucun résultat pratique. Elles ont eu plutôt pour objet l'étude des *canaux* par lesquels l'alcool est supposé agir que celle de l'action elle-même. Il est vrai que cela était inévitable; car, bien qu'il y eût beaucoup de théories sur la manière dont agit l'alcool dans l'économie et surtout relativement au système nerveux, notre connaissance du système nerveux lui-même était très-imparfaite, et elle est restée telle jusqu'à une époque toute récente où, grâce aux recherches de Thudicum, la constitution chimique du cerveau a été élucidée. (Plus récemment encore, des Mémoires sur les points principaux de ce sujet ont été publiés par Thudicum et par l'auteur.) La possession de ces connaissances nous permet

(1) Voir *Journal of the Chemical Society*, mai 1875, p. 389, spectre 8.

d'indiquer de nouvelles lignes de recherches par lesquelles on peut aborder l'étude de l'action physiologique de l'alcool.

En 1859, le docteur Marcet a lu devant l'Association britannique un Mémoire sur le même sujet, dans lequel il adoptait les vues du docteur J. Percy, qui avait, en 1839, publié un travail sur la présence de l'alcool dans les lobes cérébraux. Le docteur Percy concluait « qu'il existe une espèce d'affinité entre l'alcool et la matière cérébrale ». Ses investigations étaient d'une nature expérimentale, et il a annoncé qu'il était possible d'extraire du cerveau une proportion d'alcool plus considérable que celle qu'aurait pu fournir la plus grande quantité possible de sang contenue dans le crâne de l'animal sur lequel il opérait.

Le docteur Marcet, en considérant ces recherches, fait allusion aussi aux investigations de L. Lallemand, de Michel Perrin et de Duroy, « qui a retiré le sang du cervean dans des cas d'empoisonnement par l'alcool et qui est parvenn à extraire l'alcool de la même substance cérébrale, ainsi exempte de sang (1). » En dernier lieu, il décrit des expériences physiologiques d'où il conclut que l'alcool agit *principalement,* quoique *pas exclusivement,* sur les centres nerveux, par absorption, d'où il résulte « qu'il agit par l'intermédiaire de la circulation; il conclut, en outre, que l'alcool « exerce une action légère, mais incontestable, sur les centres nerveux, par l'intermédiaire des nerfs, indépendamment de la circulation. »

La question plus générale : « que devient l'alcool dans l'économie? » a été beaucoup plus profondément étudiée. Je n'ai pas l'intention d'entrer dans cet examen, si ce n'est pour indiquer l'état actuel de nos connaissanees positives sur ce point.

Thudicum a été le premier à déterminer la proportion d'alool éliminée par les reins sur une quantité donnée d'alcool administré, et le résultat fut suffisant pour détruire la théorie de l'élimination qui avait alors beaucoup de partisans.

Ces recherches furent poursuivies par Dupré et d'autres, et le résultat de leurs travaux persévérants peut être exprimé par ces paroles de Dupré lui-même (2), d'après l'extrait d'une communication à la Société royale :

« 1° La quantité d'alcool éliminée quotidiennement n'augmente pas avec la continuation du régime alcoolique; par conséquent, tout l'alcool consommé chaque jour doit nécessairement être employé chaque jour; et, comme il n'est certainement pas éliminé dans ce temps, il doit être détruit dans le système;

« 2° L'élimination de l'alcool consécutive à l'absorption d'une dose déterminée est complète vingt-quatre heures après que la dernière dose d'alcool a été prise;

« 3° La quantité éliminée par la respiration et par la sécrétion urinaire est une faible partie de la quantité d'alcool absorbée. »

Nous devons faire observer que ces recherches se rapportent à des quantités d'alcool, certainement inférieures à celles dont l'absorption fait naître le *delirium tremens.* Dans cette maladie, la quantité d'alcool éliminée est beaucoup plus grande ; et, en tout cas, le fait que l'alcool n'est *pas* éliminé ne prouve pas ce qu'il devient. Certainement nous savons qu'il est oxydé dans la circulation, mais nous ne connaissons ni les produits de cette oxydation, ni le temps qui est nécessaire pour son achèvement; et, s'il y a quelque vérité dans les recherches de M. Percy et les autres auxquelles il est fait allusion plus haut, l'alcool peut être absorbé et rester avec la matière cérébrale ou les autres tissus, jusqu'à ce que, trouvant les conditions nécessaires, il puisse être résorbé dans la circulation et y être oxydé. Si cependant on admet que l'alcool reste pendant quelque temps avec la matière cérébrale, de quelle manière peut-on supposer qu'il agisse pour produire la maladie appelée *delirium tremens?*

Mon intention a été de déterminer, s'il y avait lieu, la quantité d'alcool qui pouvait rester dans la substance cérébrale des animaux auxquels on avait administré beaucoup d'alcool.

Dans cette étude, cependant, j'ai été désappointé, et mes recherces me portent à admettre que M. Percy avait raison dans ses conclusions.

---

(1) *Loc. cit.*

(2) Voir le *Practitioner*, mars 1872.

J'ai indiqué dans une publication précédente : *On the relations of Chemistry to Physiology and Pathology with special reference to the Brain*, qu'on peut supposer que l'alcool, lorsqu'il se trouve en quantité, agit sur la matière cérébrale de deux manières différentes ou d'une seule de ces deux manières (1). Le cerveau, avec son eau de colloïdation, possède, dans ses dernières parcelles, d'une part, une mobilité qui lui permet de s'assimiler les matières du sang facilement diffusibles à travers ce cerveau, et, d'autre part, une pénétrabilité qui permet aux produits cristallisables de la vie d'être emportés par le sang. Or, d'après ce que Thudicum a découvert relativement à la constitution chimique du cerveau (2), on peut supposer que l'alcool agit sur lui, tout d'un coup, en le privant de son caractère mobile, si essentiel à la bonne exécution de ses fonctions, et par conséquent détruit la propriété qu'il possédait de s'assimiler certaines substances, de se nourrir, et celle d'expulser les produits de ses fonctions vitales; on peut aussi supposer que l'alcool agit en dissolvant des quantités infiniment petites des principes dont la matière cérébrale est composée : albumines, képhalines, myélines, cérébrines, etc.

Je vais maintenant décrire les expériences que j'ai dirigées en vue d'étudier ces points, avant d'exposer les conclusions qui découlent de ces expériences.

Comme il était impossible de faire porter mes expériences sur des êtres vivants ou sur des cerveaux humains, j'ai eu recours à des cerveaux de bœufs qui, dans chaque cas, ont été retirés du crâne après la mort et immédiatement avant que j'expérimentasse sur eux.

Expérience I. — Dans cette expérience, un cerveau de bœuf, récemment retiré du crâne, fut maintenu, au moyen d'un bain-marie, à la température du sang, suspendu dans de l'eau contenant diverses quantités d'alcool ou dans de l'eau seule, pendant sept heures dans chaque cas.

Les quantités d'eau et d'alcool employées dans mes diverses expériences ont été les suivantes :

	Eau.	Alcool absolu.	Proportion d'alcool.
A.....	1000 grammes	200 grammes	16 pour 100
B.....	1000 —	100 —	9 —
C.....	1000 —	200 —	16 —
D.....	1000 —	100 —	9 —
E.....	1000 —	50 —	5 —
F.....	1000 —	0 —	» —
G.....	1000 —	200 —	16 —
H.....	1000 —	400 —	27 —
I.....	1000 —	400 —	27 —

La méthode employée consistait à évaporer les divers extraits à siccité au bain-marie et à analyser les produits.

La quantité de matière dissoute diminuait graduellement à chaque extraction, tandis que la nature des matières dissoutes paraissait identique ou à peu près, sauf sur le premier extrait. Celui-ci contenait plus d'albumine et de ce que l'on peut appeler *extraits aqueux du cerveau*. Ces matières, qui vont être décrites, paraissent avoir été en grande partie diffusées à travers le cerveau, mais *pas* dans un état de forte combinaison; elles peuvent, par conséquent, être regardées, pour ainsi dire, soit comme des matières contribuant à la nourriture du cerveau, soit comme des produits excrémentitiels rejetés par lui.

J'ai employé autant qu'il était nécessaire des petites quantités de matières dissoutes dans chaque cas, pour déterminer la matière spécifique des constituants. Ce qui restait a été réuni et examiné en bloc.

Parmi les constituants, j'ai observé la myéline, et je l'ai caractérisée par la réaction de l'acide sulfurique et du sucre, par sa précipitation spontanée du sein d'une solution alcoo-

(1) Du rapport entre la chimie et la physiologie, notamment en ce qui concerne le cerveau. *Chemical News*, t. XXXIII, p. 79.

(2) *Report of the medical Officer of the Privy Council and Local Governement Board*, nouvelle série, n° 3.

lique pendant le refroidissement, par son sel de $CdCl^2$; j'ai reconnu la présence du phosphore dans le corps à l'état libre et dans le sel de $CdCl^2$. Il ne s'est pas dissous de képhaline. Une quantité considérable d'extraits aqueux contenait un principe phosphoré insoluble dans l'alcool et qui n'avait pas été reconnu auparavant, autres corps : potassium, chlore et alumine.

Avant d'exécuter l'essai F, je laissai reposer le cerveau dans l'eau pendant douze heures, pour le débarrasser de toute trace d'alcool qui aurait pu y rester à la suite des expériences précédentes. L'extrait, dans cette expérience, contenait certainement la myéline et aussi le principe phosphoré, insoluble dans l'alcool concentré, à côté de l'albumine. On a aussi trouvé une forme de cérébrine parmi les matières dissoutes, soit que l'on se fût servi d'alcool ou que l'on ne s'en fût pas servi. On l'a reconnue en la faisant recristalliser dans l'alcool et en constatant son inaptitude à former un sel de $CdCl^2$ ainsi que l'absence du phosphore parmi ses éléments.

Il faut observer que dans les dernières extractions, bien que l'on eût employé beaucoup d'alcool, les quantités de matières dissoutes ont été extrêmement petites. Cette diminution graduelle de la quantité de matière extraite peut être attribuée à deux causes. D'abord il y avait probablement dans le cerveau des substances qui s'y étaient diffusées à l'état de solution et qui y avaient sans doute été laissées par le sang; en second lieu, le cerveau est devenu graduellement plus dur et plus ferme, jusqu'à ce qu'enfin il ait perdu la mobilité de ses parcelles. C'est cette augmentation de dureté qui aurait empêché la pénétration intime de la solution.

Expérience II. — Ce fut principalement pour vérifier cette dernière supposition que l'expérience II fut instituée. Je me servis d'un cerveau de bœuf frais qui avait été durci par ébullition dans l'eau pendant dix heures. J'avais employé 2 litres d'eau en deux fois. Après cela, j'ai opéré les extraits par le procédé qui a déjà été décrit, et j'ai noté, dans chaque cas, le poids de la matière extraite, desséchée à 100° centigrades, et l'analyse de cette matière. J'ai résumé ces résultats dans le tableau suivant :

	Nature de la solution employée pour effectuer l'extraction.	Poids de matière dissoute.
A.	2 litres H^2O à 100° centigrades.	$4^{gr}.6$

Nature. — Pas de képhaline; cérébrine, myéline; pas de phosphates; l'extrait était précipité par $Pb\overline{A}$; pas de H^2SO^4; beaucoup de Cl; phosphore, albumine.

	Nature de la solution employée pour effectuer l'extraction.	Poids de matière dissoute.
B.	200 grammes d'alcool. 1000 — d'eau = 16 pour 100 d'alcool.	$1^{gr}.0$
C.	1000 grammes d'eau	$0^{gr}.5$
D.	400 — d'alcool. 1000 — H^2O = 27 pour 100 d'alcool.	$0^{gr}.4$
E.	1000 grammes d'eau	$0^{gr}.3$
F.	600 — d'alcool. 1000 — d'eau. = 35 pour 100 d'alcool.	
G.	400 grammes d'alcool. 1000 — d'eau = 27 pour 100 d'alcool.	$0^{gr}.25$
H.	400 grammes d'alcool. 1000 — d'eau = 27 pour 100 d'alcool.	$0^{gr}.40$
I.	400 grammes d'alcool. 1000 — d'eau = 27 pour 100 d'alcool.	$0^{gr}.28$
J.	1000 grammes d'eau	Perte.
K.	1000 — d'eau	$0^{gr}.19$
L.	1000 — d'eau	$0^{gr}.19$

Nature. — Tous ces extraits ont paru de nature analogue; tous ils ont donné la réaction avec H^2SO^4 et le sucre. Pour l'analyse, voir l'expérience III.

L'expérience II semblait indiquer (voir F) que, quand la quantité d'alcool dépassait certaines limites, il se dissolvait plus de matière. C'est pour confirmer ce fait et pour en déterminer la nature que j'ai fait les essais suivants :

Expérience III. — Elle porta sur un nouveau cerveau de bœuf. Chaque extraction, comme dans les expériences I et II, a été continuée sept heures durant à la température du sang. Les résultats ont été réunis sous forme de tableau :

	Solution extractive employée.	Poids de matière dissoute.
A.	1000 grammes d'eau.....	1gr.40 (1)
B.	400 grammes A., 600 E., = 37 pour 100 alcool.	1gr.70
C.	400 — 600 = 37 —	0gr.84
D.	400 — 600 = 37 —	0gr.80
E.	400 — 600 = 37 —	0gr.60
F.	400 — 600 = 37 —	0gr.50
G.	400 — 600 = 37 —	0gr.40
H.	1000 grammes d'eau.....	0gr.40
I.	1000 —	0gr.35
J.	1000 —	0gr.30
K.	1000 —	0gr.28
L.	1000 —	0gr.28
M.	400 grammes A., 600 E., = 37 pour 100 alcool.	0gr.25
N.	400 — 600 = 37 —	0gr.23
O.	600 — 400 = 54 —	0gr.85
P.	600 — 400 = 54 —	0gr.90
Q.	500 — 500 = 46 —	1gr.90 (2)

Cette expérience donne lieu définitivement à trois conclusions, relativement à cette diminution dans les quantités de matière dissoute, causée par le durcissement du cerveau, il semble :

1° Que, jusqu'à une certaine quantité, l'alcool étendu n'extrait pas plus de matière que l'eau;

2° Que, si la quantité est dépassée, il se dissout beaucoup plus de matière (Voir O., P., Q.);

3° Que, l'influence du durcissement du cerveau étant confirmée par Q. pendant la vie, si le cerveau possède une constitution très-mobile, des quantités d'alcool analogues à celles employées dissoudraient une quantité considérable de matière cérébrale.

La partie des substances extraites dans les expériences II et III, restant après que les autres parties eurent été employées, furent réunies et analysées ensemble. L'extraction par l'éther a donné naissance à une solution colorée en rouge, dont l'alcool a précipité 0gr.7 de céphaline ($C^{42}H^{79}NPO^{13}$) qui a été caractérisée par ses propriétés. La liqueur-mère éthéréo-alcoolique contenait encore 2 grammes de céphaline.

La matière insoluble dans l'éther fut portée à l'ébullition avec 85 pour 100 d'alcol. La solution alcoolique déposa, par le refroidissement, 0gr.6 de cérébrine et de myéline mélangés, $C^{34}H^{68}N^2O^8$ et $C^{42}H^{83}NPO^9$. La liqueur-mère en contenait encore 4 grammes.

La matière insoluble dans l'alcool fut encore épuisée par l'eau bouillante. L'extrait, évaporé à siccité, pesait 4 grammes. Il présentait la même composition que celle des extraits aqueux ordinaires du cerveau.

La matière restée insoluble dans l'eau pesait 2gr.5. Elle était de nature surtout albumineuse. Elle pesait en tout 13gr.8.

---

(1) Non compris l'albumine qui fut séparée, par filtration, de l'extrait concentré.

(2) Dans cette expérience, le cerveau avait été coupé menu avant l'extraction.

Expérience IV. — Elle eut surtout pour objet de déterminer quelle influence pourrait exercer l'enlèvement des enveloppes du cerveau, avant l'extraction. Elle fut entreprise parce que les conditions de la vie permettent le passage du liquide alcoolifère à travers la matière cérébrale plus aisément qu'on ne peut le réaliser après la mort. Le cerveau fut dépouillé de ses enveloppes après l'extraction A et avant B. Les résultats obtenus confirment les conclusions précédemment données, mais n'apportent pas d'indications nouvelles.

Solution extractive employée.						Poids de matière dissoute.
A.	1000 grammes d'eau					$2^{gr}.20$
B.	1000	—				$4^{gr}.10$
C.	364 grammes A.,	600 E.,	= 37 pour 100	alcool.		Perte.
D.	400 —	600	39	—		$1^{gr}.60$
E.	340 —	600	34	—		$0^{gr}.66$
F.	1000 grammes d'eau					——
G.	340 grammes A..	600 E.,	= 34 pour 100	alcool.		$0^{gr}.40$
			Total			$8^{gr}.96$

La matière extraite dans cette expérience fut soumise à l'analyse. Elle ne contenait pas de képhaline; mais elle donna $1^{gr}.1$ de myéline (y compris ce qu'il pouvait y avoir de cérébrine), et $1^{gr}.25$ d'albumine; le reste était constitué par du chlorure de potassium et des substances extractives, y compris une trace d'acide lactique.

J'essayai alors de démontrer par des chiffres, s'il était possible, que la matière cérébrale (après la mort) augmente de dureté, en perdant sa pénétrabilité, quand on la maintient à la température du corps, en la plongeant dans de l'eau pure ou dans de l'eau contenant de l'alcool. Je fis donc des expériences dans cette intention, mais, bien que j'aie obtenu quelques résultats importants, ces résultats n'ont pas été de la nature que j'avais prévue. J'avais pensé que le durcissement serait accompagné d'une augmentation de densité produite par la contraction, mais, comme cela deviendra évident, si l'on y réfléchit, il n'était pas nécessaire qu'il en fût ainsi, et en réalité il n'en fut pas ainsi.

Expérience V. — La densité d'un cerveau de bœuf retiré du crâne quelques heures auparavant était 1.036. Après avoir séjourné dans l'eau, seulement à la température du sang, pendant cinq heures, ce cerveau avait pris une densité de 1.007.

Expérience VI. — Dans un autre cas, un cerveau de bœuf avait une densité de 1.031; mais après un séjour de cinq heures dans une solution d'alcool à 38 pour 100, sa densité n'était que 1.005; elle devint 1.007 lorsque l'expérience eut été continuée pendant cinq autres heures.

Dans l'expérience V, la diminution de densité a été produite par gonflement, car le poids du cerveau n'avait pas été altéré, tandis que dans l'expérience VI, où je me servis d'alcool, la diminution de densité devait avoir été produite par fixation d'eau, car le cerveau avait augmenté de poids.

Pour résumer et pour conclure, il semblerait résulter de mes recherches que l'alcool ne produit pas plus d'effet chimique que l'eau sur la matière cérébrale, tant que l'alcool reste au-dessous d'une certaine proportion dans le volume total; mais, lorsque cette proportion est dépassée, les principes du cerveau, y compris la képhaline, commencent à se dissoudre, tandis que la densité du cerveau est en même temps affectée et par perte de matière et vraisemblablement par absorption d'une plus grande quantité d'eau. Toutefois l'eau elle-même agit fortement sur la matière cérébrale; car elle est capable elle aussi de dissoudre lentement certains principes du cerveau, tels que la cérébrine, la myéline, etc., mais pas la képhaline, pendant que la matière cérébrale se gonfle et diminue de densité.

Il est extrêmement difficile de poursuivre ces études sur le cerveau vivant et de comprendre de quelle manière chacun de ces modes d'action de l'eau et de l'alcool sur le cerveau peut être influencé par les autres matières qui existent dans le sang. Thudicum a montré que l'état du cerveau, pendant la vie, doit varier d'après tous les changements qui surviennent dans l'état du sang, et par conséquent ce que j'ai dit de l'action de l'eau est proba-

blement vrai, pendant la vie, dans les cas où le sérum est très-aqueux; mais si le sérum est riche de sels, ces sels, grâce à un pouvoir de combinaison avec les principes du cerveau, préservent l'intégrité de ce dernier. D'autre part, il n'est pas facile de voir comment chacune des matières que nous savons exister dans le sang pourrait empêcher l'alcool, s'il se trouvait en quantité suffisante, de durcir le cerveau ou de dissoudre des traces de principes qui seraient dès lors entraînés dans le sang. Si des recherches physiologiques ultérieures venaient à prouver que l'alcool est absorbé en quantité un peu considérable par le cerveau et qu'il y est retenu, il serait difficile de concevoir, d'après ce qui précède, comment l'alcool se concilierait avec les fonctions vitales du cerveau tout en produisant des maladies. D'autres recherches sont commencées.

Pour terminer, j'ai le plaisir de remercier M. le docteur Thudicum, pour l'obligeance qu'il a eue de mettre son laboratoire à ma disposition.

SUR UN ALCALOIDE EXTRAIT DU JABORANDI

UNE COMBINAISON PLATINIQUE DE CE SEL, ET LEURS FORMULES (1)

Par Charles-T. Kingzett.

Des feuilles et des tiges du jaborandi (*Pilocarpus pennatifolius* de Lemaire), MM. A.-W. Gerrard et Lemaire ont simultanément et indépendamment l'un de l'autre isolé un alcaloïde en 1875. Il y a un autre jaborandi, une espèce de *Piper*, duquel Parodi a isolé un alcaloïde de la formule $C^{20}H^{12}N^2O^6$.

Le nom de *pilocarpine* a été donné à l'alcaloïde sur lequel M. Gerrard a travaillé. Ce chimiste a détaillé les méthodes d'extraction, et avancé que cet alcaloïde forme des sels cristallisables avec les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique. Il a de plus montré quelqnes cristaux de ce qu'il appelle le chlorhydrate, dans une liqueur-mère brun sombre, à la dernière réunion de la Conférence pharmaceutique, mais ni à cette époque, ni depuis, ni lui, ni M. Hardy, ni quelque autre observateur n'a publié de formules de l'alcaloïde où de ses composés. M. Gerrard a aussi émis l'opinion qu'il y a deux alcaloïdes dans le jaborandi, et annoncé que celui sur lequel il a travaillé ne donne pas de précipité avec l'acide phospho-molybdique. On trouvera plusieurs autres mémoires sur ce sujet, dans le *Year Book of Pharmacy*, pour 1875.

Plus récemment Hardy fait savoir que le produit de la distillation d'un extrait aqueux des feuilles de jaborandi lui a fourni une grande quantité d'essence impure, contenant un terpène qui a donné un bichlorhydrate cristallin. Mais le point d'ébullition de 178° centigrades qu'il attribue à l'hydrocarbure indiquerait plutôt le cymène que le terpène. Il a aussi obtenu une substance solide, incolore, qu'il n'a pas examinée particulièrement (2). Ma première expérience a été faite sur les feuilles de la plante. Elles furent complétement épuisées avec de l'eau à 70° centigrades et l'extrait réduit par concentration à un petit volume, filtré (ce qui avait pour objet de le séparer des matières déposées), acidifié par l'acide chlorhydrique et complétement précipité par l'acide phospho-molybdique. Le précipité jaune clair, après un lavage complet, fut décomposé, d'après la méthode de Sonnenschein, c'est-à-dire que je le chauffai avec un excès de baryte et que je précipitai l'excès par l'acide carbonique. La liqueur filtrée était fortement alcaline. Je trouvai qu'elle contenait du baryum. Ce baryum fut soigneusement précipité par l'acide sulfurique, et la liqueur filtrée, qui donnait, avec divers réactifs, les réactions d'un alcaloïde, fut transformée en chlorhydrate, mais tous les essais tentés en vue d'obtenir des cristaux par la concentration au bain-marie ou dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique restèrent infructueux.

Dans l'expérience suivante, je pris les tiges et les rameaux du jaborandi et je les épuisai

(1) Traduit du *Journal of the Chemical Society*, octobre 1876.

(2) *L'Union pharmaceutique*, vol. XVI, p. 365.

par l'eau bouillante, après les avoir coupés en petits morceaux. Le dernier extrait ne contenait plus de quantité appréciable de matière.

L'extrait fut distillé jusqu'à ce qu'il n'en restât plus qu'un petit volume. Les premiers litres du liquide distillé étaient laiteux; abandonnés au repos, ils laissèrent déposer des gouttes d'un aspect huileux. Leur petite quantité et leur volatilité défiaient toute tentative d'isolement. L'extrait aqueux concentré, obtenu comme ci-dessus. fut traité par un égal volume d'alcool concentré qui précipita une matière albumineuse d'une coloration sombre. De la liqueur filtrée je séparai par distillation tout l'alcool et une grande partie de l'eau. Le sirop, formant 300 centimètres cubes, fut encore épuisé avec beaucoup d'éther. J'ajoutai ensuite de l'ammoniaque, car M. Gerrard m'avait annoncé par une lettre que l'alcaloïde, dans l'extrait aqueux, était combiné avec un acide, puis j'épuisai le tout par l'éther. Enfin le sirop contenant de l'ammoniaque fut épuisé par le chloroforme.

Les premiers extraits éthérés étaient fortement colorés; les suivants ne l'étaient que faiblement; les extraits au chloroforme ne l'étaient pas du tout. Les dissolvants de tous ces extraits furent distillés, et après des tentatives nombreuses et variées pour obtenir les résidus combinés séparément, sous une forme cristalline avec l'acide chlorhydrique, ne voyant apparaître aucun indice de cristallisation, je réunis tous les extraits, j'ajoutai de l'ammoniaque et je repris de nouveau le tout par le chloroforme. Les extraits obtenus au moyen du chloroforme laissèrent, après distillation, un sirop aqueux coloré qui fut fortement acidifié par l'acide nitrique et qui donna avec l'acide phospho-molybdique un précipité jaune volumineux. Ce précipité fut soumis au traitement qui a été décrit dans la première expérience. Je constatai que la base libre contenait du baryum. Je précipitai entièrement ce métal par de l'acide sulfurique très-étendu, puis je concentrai le tout et j'obtins ainsi un sirop d'une odeur de noix très-agréable. Le produit fut alors acidifié faiblement avec de l'acide chlorhydrique, et je fis de nouvelles tentatives pour obtenir une cristallisation par évaporation soit au bain-marie, soit dans le vide; mais, comme auparavant, ce fut en vain.

En conséquence, j'éliminai encore l'acide chlorhydrique, par dilution avec de l'eau et agitation avec de l'oxyde d'argent, et j'évaporai la liqueur filtrée, à siccité, après digestion avec du charbon de bois qui avait enlevé une grande partie de la couleur. Après avoir dissous le résidu dans l'alcool absolu, je le filtrai pour enlever une trace d'argent réduit, puis je l'évaporai de nouveau a siccité, et je terminai la dessication, à l'aide d'une machine pneumatique, au-dessus de l'acide sulfurique, pendant quinze jours. Le produit fut encore analysé, toutes les combustions étant effectuées dans des nacelles de platine, car la matière était molle et plastique, comme de la gomme.

a. $0^{gr}.0204$ donnèrent par combustion dans le vide avec CuO et du cuivre métallique, $21^{cc}.8$ de CO^2 et $1^{cc}8$ de N normal, donnant le rapport $\frac{N}{C} = -\frac{1}{6}$ $0^{gr}.1404$ de H^2O = 54.80 pour 100 de carbone, et 8.33 pour 100 d'hydrogène.

b. $0^{gr}.1872$ ont donné par combustion avec $PbCrO^4$ et du cuivre métallique.

TABLEAU DE L'ANALYSE.

			Poids atomiques.	N = 1
			—	—
C	=	54.80	4.566	5.80
H	=	8.33	8.33	10.50
N	=	11.03 (1)	0.787	1.0
O	=	25.84	1.615	2.0
		100.00		

Lorsque l'analyse ci-dessus eut été terminée, le reste de l'alcaloïde fut dissous dans 87 pour 100 d'alcool et traité par du chlorure de platine alcoolique. Il se produisit un précipité volumineux très-faiblement soluble à froid, aisément soluble dans l'eau chaude. La solution

(1) Procédé de Frankland.

jaune donna, par concentration, une grande quantité de cristaux jaunes-rougeâtres qui furent isolés, lavés avec de l'eau, desséchés à 80° centigrades et analysés.

a. 0^{gr}.0404 ont donné, par combustion dans le vide avec CuO et Cu, 26^{cc}.2 de CO^2 et 2^{cc}.3 de N ramenés aux conditions normales, ce qui donne $\frac{1}{5.7}$ pour le rapport de $\frac{N}{C}$ et 7.12 pour la proportion de l'azote en centièmes.

b. 0^{gr}.3532 ont donné avec $PbCrO^4$ et Cu métallique 0^{gr}.412 de CO^2 et 0^{gr}.142 de H^2O = 31.81 pour 100 de C et 4.46 pour 100 de H.

c. 0^{gr}.2120 ont donné 0^{gr}.0496 de platine et 0^{gr}.2128 de AgCl = 23.39 pour 100 de Pt et 24.83 pour 100 de Cl.

TABLEAU DE L'ANALYSE.

			Poids atomiques.	Pt. = 1.
C	=	31.81	2.65	22.4
H	=	4.46	4.46	37.7
N	=	7.12	0.508	4.3
Pt	=	23.39	0.118	1.0
Cl	=	24.83	0.669	5.6
O	=	8.39	0.524	4.4

ou $C^{23}H^{35}N^4O^4.2HCl.PtCl^4$.

Les analyses de l'alcaloïde libre ont conduit à la formule $C^{5\cdot8}H^{10\cdot5}NO^2$. Multipliant ce nombre par 4 et déduisant $4H^2O$, nous obtenons la formule ci-dessus déduite de l'analyse du sel de platine.

$C^{23}H^{34}N^2O^4.(4H^2O)$..... Par dessiccation dans le vide.
$C^{23}H^{35}N^4O^4$..... D'après la combinaison avec $PtCl^4$.

Pour terminer, j'ai à exprimer mes remerciements au docteur Thudicum qui a eu l'obligeance de mettre son laboratoire à ma disposition, pendant que j'ai exécuté les recherches précédentes.

LA TREMPE DU VERRE

Il y a déjà longtemps que M. de La Bastie a fait connaître et breveter ses procédés pour la trempe du verre, et il ne paraît pas que cette invention ait pris jusqu'à ce jour la haute situation qu'on lui prédisait avec tant de certitude. Elle devait révolutionner l'industrie verrière, et c'est à peine si l'on trouve dans le commerce quelques produits de ce genre, à formes très-simples et très-limitées, qui n'ont pu s'introduire dans l'usage courant à cause de leur prix trop élevé. Malgré les modifications que M. de La Bastie a fait breveter afin de rendre sa méthode plus facile et plus pratique, l'usage du bain de graisse ou de paraffine a toujours présenté de grandes difficultés, et les moyens que l'auteur a imaginés pour empêcher l'ignition de ce bain inflammable n'ont fait qu'ajouter de nouvelles complications. Plusieurs inventeurs, justement émus de la belle découverte de M. de La Bastie, se sont mis à l'œuvre pour obvier aux inconvénients de cette fabrication et ont proposé plusieurs modifications et perfectionnements sur lesquels l'*English Mechanic* nous donne quelques renseignements. Outre le procédé inventé par M. Siemens, de Dresde, on remarque une méthode pour tremper et durcir le verre, due à M. Pieper, et dont le succès serait tel que les verriers allemands auraient acheté 15,000 livres (375,000 francs) le droit exclusif de l'exploiter dans leur pays. Le nouveau procédé consiste à soumettre le verre, pendant qu'il est à la chaleur rouge, à l'action de la vapeur d'eau surchauffée. On éviterait ainsi évidemment le danger et les inconvénients qui tiennent à l'emploi du bain gras inflammable.

Ce procédé à la vapeur supprimerait même, dit-on, la difficulté que l'on éprouve en trempant des objets en verre modelés, difficulté que surmonte Siemens en employant des moules très-coûteux en platine pour protéger contre la déformation les articles à tremper pendant le cours des opérations.

Le procédé de Pieper ne paraît pas avoir complétement réussi dans la pratique, et les enthousiastes verriers allemands ne seraient pas encore sur le point de retirer les bénéfices espérés de leur patente, quoique, évidemment, si la vapeur surchauffée produit dans le verre, et aussi rapidement, les changements que l'on obtient dans le bain d'huile, M. de La Bastie perdrait sûrement tous les avantages pécuniaires qui sont dus à sa belle découverte. Parmi les rivaux inférieurs de M. de La Bastie, on peut citer M. Mensel, de Thuringe, qui a complétement modifié la partie importante du procédé primitif, car il donne pratiquement des résultats moins réguliers et plus défectueux. En effet, pour si rapidement qu'on plonge l'objet soufflé dans le bain, la partie de verre adhérente à la canne du souffleur est si vite refroidie par l'air ambiant qu'il est impossible d'obtenir les effets voulus dans le bain de trempe.

La fabrication du verre trempé a donné lieu à beaucoup d'autres brevets, y compris celui de Mackintorh dans lequel on soumet le verre à l'action d'une température très-basse; mais, à l'exception du procédé primitif de M. de La Bastie et de ceux de Pieper et Siemens, aucun ne paraît propre à nous fournir bientôt des produits de ce genre, encore trop rares, et qui deviendraient évidemment l'objet de demandes très-considérables, si l'on arrivait à les fabriquer en plus grande abondance et à des prix plus raisonnables.

Résidu de la fabrication de l'huile d'olives.

Par MM. Sestini et G. Del Torre (1).

Le résidu de l'extraction de l'huile d'olives est noir au sortir des presses, son poids s'élève à 85 grammes par litre d'huile extraite. On peut employer ce résidu comme engrais; jadis on l'utilisait comme combustible; aujourd'hui on en extrait la plus grande partie de l'huile à l'acide du sulfure de carbone. Le produit brut, débarrassé de ses noyaux, renferme :

	I	II
Eau	6.62	6.74
Matières grasses	27.58	24.20
Matières albuminoïdes	7.43	10.59
Fibres, etc	52.71	54.65
Cendres	5.66	3.82

Le gâteau sorti des presses, non dépouillé de ses noyaux, contient :

Eau	12.40	13.16
Matières grasses	14.70	12.97
Matières albuminoïdes	7.64	4.71
Fibres, etc	60.46	61.65
Cendres	4.80	7.51

Papier imperméable (2).

On peut rendre le papier imperméable en le plongeant pendant un instant dans la solution ammoniacale d'oxyde de cuivre, après quoi on le fait passer entre deux cylindres et dessécher. Ainsi préparé, ce papier résiste à l'ébullition sans se désagréger. Plusieurs feuilles superposées à l'aide du même réactif donnent une plaque aussi résistante que le bois.

(1) *Landw. Versuchs.* Stat.
(2) *Journal Frank. Inst.*

BANQUET OFFERT A M. CHEVREUL

Un des assistants de la fête donnée à M. Chevreul en publie un compte-rendu dans le *Journal d'agriculture pratique*. Nous en extrayons quelques détails.

« M. Chevreul, aujourd'hui le doyen des savants français, est né à Angers, le 31 août 1876. Après avoir été nommé aide-naturaliste au Muséum d'histoire naturelle, puis professeur des sciences au collége de Charlemagne, professeur de chimie à la manufacture des Gobelins, il succéda en 1826 au célèbre Proust à l'Institut.

« Ses élèves, parmi lesquels on compte un grand nombre de savants, ont tenu à honneur, mercredi dernier, 15 novembre, de célébrer son existence demi-centenaire comme membre de l'Institut, en lui offrant un magnifique banquet dans les salons du café Riche. Soixante-quinze personnes avaient pris place autour de lui.

« La table, splendidement servie, était ornée de verdure, de fleurs et de deux magnifiques objets décoratifs. Le premier représentait le *Palais de l'Institut*, tel qu'il existait quand les lions le décoraient extérieurement sur la coupole et le fronton ; à côté du nom de M. Chevreul, on lisait deux dates : 1826-1876. Le second, symbole de la science, était une mappemonde transparente soutenue par de jolies statuettes figurant les cinq parties du monde. Ces deux belles pièces de dessert reposaient sur un lit de mousse et d'oranges glacées. »

Des discours, des toats ont été portés et M. Chevreul y a répondu d'une voix ferme. L'illustre chimiste a aujourd'hui 90 ans accomplis. Espérons que, le 31 août 1886, il nous sera donné de célébrer son centenaire. Dr Q.

PUBLICATIONS NOUVELLES

Librairie J.-B. Baillière et Fils.

Manipulations de physique. — Cours de travaux pratiques professé à l'École de pharmacie de Paris, par Henri Buignet, docteur ès-sciences, professeur de physique à l'École supérieure de pharmacie de Paris, etc., etc. — 1 vol. gr. in-8° de 800 pages, avec 268 figures intercalées dans le texte, cartonné. — Prix : 16 francs.

Les manipulations que l'on peut emprunter au domaine de la physique sont nombreuses et variées. Mais, dans un cours qui s'adresse particulièrement à des pharmaciens, il ne doit être question que de celles qui leur sont d'une utilité immédiate et dont ils peuvent tirer des avantages dans l'exercice de leur profession. Le résumé que je présente dans cet ouvrage renferme quarante-trois manipulations, relatives : 1° aux *propriétés générales de la matière* ; 2° à la *chaleur* ; 3° à l'*électricité* ; 4° à la *lumière*. Depuis qu'elles s'exécutent sous mes yeux, j'ai pu me convaincre qu'elles réalisent les applications les plus importantes et les plus utiles que la physique puisse offrir à la pharmacie.

Les détails quelquefois très-minutieux que nous avons donnés sur les procédés opératoires se trouvent complétés dans beaucoup de cas par l'indication du petit calcul auquel doivent être soumis les résultats de l'observation. Il arrive souvent, en effet, qu'après avoir obtenu des données d'une exactitude irréprochable, l'élève se trouve embarrassé sur l'usage qu'il en doit faire et sur le parti qu'il en doit tirer pour atteindre le but final de la manipulation.

C'est dans le même ordre d'idées que nous avons placé à la fin de l'ouvrage un recueil de problèmes empruntés au domaine de la physique expérimentale. En discutant l'énoncé de ces problèmes, l'élève pourra s'exercer au maniement des équations algébriques et acquérir assez d'habitude pour effectuer sans peine les petits calculs que comporte la solution de la question.

Enfin nous avons résumé, sous forme de tableaux placés également à la fin de l'ouvrage, tous les renseignements relatifs aux propriétés physiques des corps.

Envoi *franco* contre un mandat sur la poste. (*Préface de l'auteur.*)

Nouveaux éléments de physiologie humaine. — Comprenant les principes de la physiologie comparée et de la physiologie générale, par H. Beaunis, professeur de physiologie à la Faculté de médecine de Nancy, illustré de 282 figures intercalées dans le texte. — 1 volume in-8 de VI-1140 pages. Cartonné. — Prix : 14 francs.

Librairie Firmin Didot et Comp., rue Jacob, 56, a Paris.

Histoire des astres, astronomie pour tous. — 2e édition, revue et augmentée par M. J. Rambosson, lauréat de l'Institut (Académie des sciences et Académie française). — 1 vol. gr. in-8° raisin de 516 pages, illustré de 3 cartes célestes, de 10 planches en couleur et de 63 gravures noires.

Cet ouvrage, édité dans le meilleur goût, a mérité le plus beau succès d'estime; il est adopté par la commission officielle près le ministre de l'instruction publique, pour les Bibliothèques des Ecoles normales et pour les Bibliothèques scolaires des grandes localités.

Rien n'a été négligé pour améliorer encore cette nouvelle édition et la mettre au niveau de tout ce que la science a de plus récent; l'auteur a pu intercaler dans les épreuves les nouvelles astronomiques, même de 1876, jusqu'au moment du tirage.

Librairie Georges Masson, éditeur, 10, rue Hautefeuille.

Le Microscope, son emploi et ses applications, par le docteur J. Pelletan. — 1 fort vol. grand in-8° avec 277 figures dans le texte et 4 planches hors texte. — Prix : 16 francs.

Division de l'ouvrage. — I. Technique du microscope. — II. Applications à la zoologie. — III. Applications à la botanique. — IV. Applications à l'histologie.

Compte-rendu des travaux du laboratoire de chimie agricole de Nantes, par M. Adolphe Bobierre, directeur. — 1 vol. de 400 pages avec figures et planches coloriées. — Prix : 6 francs.

SOMMAIRE. — Origine et transformation du laboratoire de Nantes. — Commerce des engrais. — Réglementation. — Pièces justificatives. — Technologie. — Dosage de l'azote. — Essai commercial et analyse des phosphates. — Végétation des landes. — Betterave à sucre. — Déchets de chanvre. — Guano péruvien, ses pertes en azote. — Guano dissous. — Guanos phosphatés. — Produits osseux. — Superphosphates. — Matières animales diverses. — Poudrettes et balayures des villes. — Tourteaux. — Phosphate d'alumine. — Engrais divers. — Études sur les eaux pluviales. — Alunage et filtrage des eaux économiques. — Eaux de puits.

Librairie Gauthier-Villars, 55, quai des augustins.

Manuel du magnanier. — Application des théories de M. Pasteur à l'éducation des vers à soie, par Léopold Roman. — 1 vol. in-18 jésus de 136 pages, avec nombreuses figures et plusieurs planches en chromo-lithographie. — Prix : 4 fr. 50 c.

Progrès récents de l'astronomie stellaire, par M. Rod. Radau. — 1 vol. in-18 de 72 pages. — Prix : 1 fr. 50 c.

La Réforme cartésienne étendue aux diverses branches des mathématiques pures, par A. Mouchot. — 1 vol. gr. in-8° jésus de 180 pages. — Prix : 5 francs.

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE D'EUGÈNE LACROIX, 54, RUE DES SAINTS-PÈRES.

Guide théorique et pratique de cubage et d'estimation des bois, par M. ALEXIS FROCHOT, sous-inspecteur des forêts. — 1 vol. in-18 de 160 pages, avec 14 figures dans le texte et 1 planche. — Prix : 4 francs.

Le chauffage par le gaz, suivi d'une Notice sur les moteurs à gaz. — 1 vol. in-18 de 237 pages, avec 126 figures dans le texte, par GUSTAVE GERMINET. — Prix : 3 fr. 50.

Essais sur la mécanique moléculaire, par PIERRE DRONIER. — 1 vol. in-18 de 92 pages. — Prix : 2 fr. 50.

Traité pratique pour reconnaître les fraudes, falsifications et sophistications des denrées alimentaires, par MAX. SINGER. — 1 vol. in-18 de 195 pages. — Prix : 3 francs.

LIBRAIRIE DE C. REINWALD ET COMP., 15, RUE DES SAINTS-PÈRES.

Instruction sur l'essai chimique des médicaments, à l'usage des médecins, des pharmaciens, des droguistes et des élèves qui préparent leurs derniers examens de pharmacie, par le docteur CHRISTOPHE SCHMID et FR. WOLFRUM. Traduit de l'allemand par G. E. Strohl, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie de Nancy. — 1 vol. in-8° de 103 pages, cartonné. — Prix : 6 fr.

LIBRAIRIE HACHETTE ET COMP., BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 79, PARIS.

Dictionnaire de Botanique, par N. BAILLON, professeur à la Faculté de médecine, avec la collaboration d'un grand nombre de savants français.

Le savant auteur de l'*Histoire des Plantes* dont 6 volumes ont paru, vient de commencer une autre publication qui ne peut manquer d'obtenir un grand succès, c'est le *Nouveau Dictionnaire de botanique*. Ce magnifique ouvrage paraîtra par fascicules de 10 feuilles in-4. Il sera illustré d'environ 10,000 gravures : chaque fascicule contiendra une planche en couleur. (Les gravures en noir et en couleur sont exécutées d'après les dessins de A. Faguet).

Prix de chaque fascicule : 5 francs. + Il paraît un fascicule tous les deux mois depuis le mois d'août 1876. Mise en vente du 2e fascicule (*Ailé — Anacamptodon*).

P. ASSELIN, LIBRAIRE-ÉDITEUR, PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE.

Traité de thérapeutique et de matière médicale, par A. TROUSSEAU et H. PIDOUX, avec la collaboration de Constantin PAUL, médecin de l'hôpital Saint-Antoine. Neuvième édition, revue et augmentée. Premier volume, paru en 1875, de 972 pages, et second volume qui vient de paraître de 1265 pages. Prix des deux volumes cartonnés : 27 francs.

LIBRAIRIE F. SAVY, 77, BOULEVARD SAINT-GERMAIN (PRÈS LA RUE HAUTEFEUILLE).

Précis de Chimie analytique, Analyse quantitative, par le docteur A. CLASSEN, traduit de l'allemand, par FRANCKEN et LE BRUN. Paris, 1876. 1 vol. in-8 de 350 pages, avec figures dans le texte. — 6 francs.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

70717 PARIS. — Typographie de Vve RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 099422054